

KODAK GRAY SCALE

C

Red-Filter Negative

Cyan Printer

M

Green-Filter Negative

Magenta Printer

Y

Blue-Filter Negative

Yellow Printer

00 A .10 .20 .30 .50 .70 M 1.00 1.30 1.60 B 1.90



black

3-color

white

cyan

violet

magenta

primary red

yellow

green

KODAK COLOR CONTROL PATCHES

These colors have been selected as representative of those inks commonly used in photomechanical reproduction.



UB Braunschweig

84



2303-207-1



H a n d b u c h
der
chemischen Technologie.

In Verbindung
mit
mehreren Gelehrten und Technikern bearbeitet
und herausgegeben

von
Dr. P. A. Bollen und **Dr. K. Birnbaum.**

Nach dem Tode der Herausgeber fortgesetzt
von

Dr. C. Engler,
Hofrath und Professor der Chemie an der technischen Hochschule in Karlsruhe.

Mit zahlreichen Holzschnitten.

Neue Folge, Sechste Lieferung:

Mineralgerbung mit Metall-Salzen

und
Verbindungen aus diesen
mit

organischen Substanzen als Gerbemittel.

Von
Dr. F. L. Knapp.

Braunschweig,
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.
1892.

Mineralgerbung
mit
M e t a l l - S a l z e n
und
Verbindungen aus diesen
mit
organischen Substanzen als Gerbemittel.

Von

Dr. f. l. Knapp.

Hierher

Braunschweig,
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.
1892.

Alle Rechte vorbehalten.



FRIEDR. VIEWEG & SOHN
BRAUNSCHWEIG

V o r w o r t.

Die in den verschiedenen Zweigen der Gerberei gegenwärtig befolgten Methoden, das Erbe vergangener Jahrhunderte, im Laufe der Zeit an der Hand der Erfahrung und Kunstfertigkeit gepflegt und entwickelt, sind zu einem hohen Grade von Ausbildung gelangt. Nicht minder haben sich die diesem Gewerbe dienenden Rohstoffe unter der Geschicklichkeit des Fachmannes in Ansehen, in Güte und Anpassung der daraus hervorgegangenen Producte an die Bedürfnisse des gemeinen Lebens bewährt. Von einer Seite jedoch — allerdings einer sehr ins Gewicht fallenden — stehen sie begründeten Einwänden offen, nämlich von Seiten der wirthschaftlichen, der hohen Gestehungskosten. Vorzugsweise trifft dies die zwei bedeutendsten Zweige der Gerberei: die Rothgerberei, sowie die Weißgerberei für Glacéhandschuhe und sogenannten Kalblidd, aber beide in verschiedenem Sinne.

Die Lohgerberei befindet sich unter Abhängigkeit von einem schwierigen unbequemen Material, der Loh- und Gerbercinde. Was die einheimischen Loh- betrifft, so bietet ihre Cultur zwar dem Gerber, nicht aber der Forstverwaltung genügenden Vortheil. Die ausländischen Rohstoffe mit den Galläpfeln, Knopp-ern u. a. m. sind mit erheblichen Spesen des Handels behaftet und nur für gewisse, nicht gerade die wichtigsten Lederarten anwendbar. Also hohe Preise schon bei der Anschaffung dieser Rohstoffe, hohe Preise gegenüber dem ausgedehnten, durch alle Schichten der Bevölkerung sich erstreckenden Bedürfnis an Lederwaaren. Eben dieser Rohstoff ist aber nur zu einem beschränkten Procentsatz, höchstens zum fünften Theil seines Gewichtes und oft viel weniger, bei der Lederbildung wirksamer Stoff, eigentlicher Gerbstoff; seine Ernte kann nur zu einer bestimmten Jahreszeit geschehen, nöthigt also den Gerber zum Halten von Vorräthen auf lange Dauer. Schon während der Ernte unter dem Einfluß der wechselnden

Witterung und noch weiterhin während der Aufspeicherung, macht sich die keineswegs verlässige Haltbarkeit jenes wirksamen Bestandes durch Minderung seines Werthes geltend. Als ein weiteres belastendes Moment tritt die Eigenschaft des vegetabilischen Gerbstoffes hinzu, nur sehr langsam — bei Fellen nach Verlauf von Wochen, bei schweren Häuten von Monaten und darüber — von dem Hautgewebe aufgenommen zu werden. Also abermals Verlust an Capitalzins, sowohl durch die Nothwendigkeit entsprechend ausgedehnter Betriebseinrichtungen, als durch die Langsamkeit im Umschlag des im Betriebe stehenden Capitals in Material, in Haut und Gerbstoff.

Auf anderem Gebiete liegen die Gebrechen bei Glacéleder und Kalbfidd. Hier ist es die unwirtschaftliche Verwendung von werthvollen Nahrungsmitteln, wie Eier und Mehl, die sie ihrer eigentlichen höheren Bestimmung, als Nahrungsmittel zu untergeordneten Zwecken entfremdet.

Wie nach dieser Sachlage zu erwarten war, ist der Ersatz der üblichen Gerbmittel durch billigere Stoffe und von beschleunigter Wirkung auf die Umwandlung von Haut in Leder mehrfach versucht worden. Bisher ohne bleibenden durchschlagenden Erfolg, aus verschiedenen Ursachen, aber Schuld von beiden Seiten, der Erfinder wie der Ausbeuter. Die Einführung neuer Wege im Fache der Gerberei bedarf andauernder ausgedehnter, folgerichtig durch alle Stufen der Entwicklung durchgeführter Studien, Beobachtungen und Arbeiten, geleitet von dem stetigen Bewußtsein, daß auch noch im letzten Handanlegen Erscheinungen auftauchen können, die die gehegten Erwartungen zunichte machen. Gegen diesen Grundsatz ist von Seiten der Erfinder mehrfach verstoßen worden durch Hinausgabe von unreifen Vorschlägen und Projecten, nicht selten unter recht marktchreierischer Anpreisung, als ausgebildete, praktisch durchführbare Verfahren. Die Neuerung verscholl, die Täuschung ist dem Praktiker geblieben und hat nicht wenig dazu beigetragen, seine ohnehin schwer überwindliche Abneigung und sein Mißtrauen gegen alle Neuerung zu befestigen und zu versteifen, die ihm in der Regel nur als Sache unberufener Eindringlinge in das Bereich alt überlieferter geheiligter Wahrheiten erscheint. Noch schlimmer, wenn die Neuerung von der Wissenschaft ausgeht; denn die Wissenschaft ist ihm der gerade Gegensatz zu Allem, was irgend praktischen Werth hat, das Unpraktische, in der Ausübung Unausführbare, Unbrauchbare an und für sich.

Sicherlich können von der Wissenschaft ausgehende Entdeckungen, Neuerungen und Vorschläge für gewerbliche Zwecke niemals abgeschlossen und fertig aus der Gelehrtenwerkstatt hervorgehen. Sie sind vielmehr, als zweitem Stadium ihrer Entwicklung, einer Prüfung in großem Maßstabe

mit ganzen Häuten, sei es in der Versuchsstation oder in der Werkstätte zu unterwerfen, um auf diesem Wege ihre Fähigkeit zu einem praktisch durchzuführenden Verfahren festzustellen und auszubilden. Für beides, die Prüfung im Großen wie die Entwicklung zu einer ausführbaren Betriebsform, ist aber die Mitwirkung des gelernten Praktikers im Einvernehmen mit dem Theoretiker ganz unerlässlich; wohlverstanden die Mitwirkung seiner Fertigkeit und Erfahrung, frei von vorgefaßten Meinungen und Vorurtheilen.

Eben in der Unerlässlichkeit des Zusammenwirkens von Theoretiker und Praktiker liegen die großen Schwierigkeiten, mit denen die meisten Unternehmungen dieses Gebietes zu kämpfen haben.

Die in dieser Schrift mitgetheilten Studien über neue Gerbmittel und Gerbverfahren erstrecken sich, mit öfteren und größeren Unterbrechungen, über einen Zeitraum von über 30 Jahren. Sie führten zur Erkenntniß, daß neben den längst im Gebrauch stehenden Gerbmaterialeien zahlreiche Stoffe die Fähigkeit besitzen, mit dem Hautgewebe Verbindungen einzugehen, die man wenigstens vom theoretischen Gesichtspunkte aus — also vorläufig ohne Rücksicht auf ihre Anwendbarkeit — als Leder bezeichnen muß. Diese Erkenntniß führte weiter zu dem Auffuchen von Stoffen im Bereich jener großen Zahl, die einerseits Anwendbarkeit des Productes nach ihren Eigenschaften in Aussicht stellen, andererseits sich durch Wohlfeilheit, Leichtigkeit sie überall zu beschaffen, Haltbarkeit und energische Wirkung auszeichnen. So kam man nach einander, als möglicher Ersatz für die Lohgerbung, zunächst auf ein basisches Ferridsulfat, nachdem man dessen Mängel für praktische Zwecke erkannt hatte, auf Verbindungen aus Ferridsalzen mit organischen Substanzen, solchen insbesondere in obigem Sinne, die mit möglichst geringen Kosten zu erhalten sind, ja mit werthlosen Abfällen, die oft genug noch Kosten verursachen, um sich ihrer zu entledigen. Zuerst richtete man sein Augenmerk auf die Fette (als Eisen-, Thonerde- und Manganseifen), dann auf Blut, endlich auf menschlichen Urin. Die so aufgefundenen Gerbmethode sind in derselben Reihenfolge, also wie sie in der Zeit nach einander gefunden sind, vorgetragen. Sie zählen zu denen, die man jetzt gewöhnlich als „Mineralgerbung“ zu bezeichnen pflegt. Sehr unzutreffend, denn sie arbeiten ebenso viel mit organischen als Mineralstoffen, und die uralte Alaungerberei ist nicht weniger eine Mineralgerbung als diese neuen Prozesse. — Die Methode mit basischem Ferridsulfat allein, sowie die mit diesem und Blut sind seiner Zeit (in einer Versuchsstation in Deutschland und in einer großen Sohlfabrik in Petersburg) weiter entwickelt und versucht worden. Die neueste, bisher nicht bekannt gegebene von obigen

Methoden, die mit Urin, ist bis jetzt ausschließlich im chemischen Laboratorium, allerdings unter Beirath von erfahrenen Meistern bearbeitet. Ebenso die älteste, die Gerbung von Glacé- und Kiddleder mit Mineralsäuren; aber in diesem Falle, wo man nur mit kleinsten Lamm- und Ziegenfellen zu thun hat, ist die Versuchsarbeit im chemischen Laboratorium der Natur der Sache nach ja nicht viel weniger als ein Arbeiten im großen Maßstabe mit ganzen Häuten, also diesen so gut als gleichwerthig, sobald sie, wie im vorliegenden Falle ausgiebig geschehen, unter ständiger Zuziehung von erfahrenen Praktikern gepflogen sind.

Braunschweig, im Juni 1892.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Allgemeine Bemerkungen über das Verhalten der thierischen Haut . .	1
Die basischen Ferridsulfate	6
1. Mit Salpetersäure	6
2. Mit salpetersaurem Natron	9
Basisches Ferridsulfat mit organischen Substanzen	14
1. Mit Seife	14
2. Mit Blut	17
3. Mit Urin	20
Vereitung der Gerblösung aus Harn mit basischem Sulfat	20
Vereitung der Gerblösung mit Eisenchlorid und Urin	22
Das Garmachen mit der Lösung von Harnniederschlag in basischem Sulfat	23
Kosten des Garmachens mit Lösung des Harnniederschlages	30
Schluß	33

Allgemeine Bemerkungen über das Verhalten der thierischen Haut.

Die Haut als Bedeckung und Abschluß des Thierkörpers nach außen ist ein aus mehreren Gliedern zusammengesetztes Organ. Das Substrat der Gerberei, dessen Umwandlung in Leder sie zur Aufgabe hat, ist nicht die Haut im vollen Umfange des Begriffes, sondern nur das vornehmste Glied derselben, nach seiner Anwendung Lederhaut genannt, das „corium“ der Anatomen. Die der eigentlichen Gerbung vorausgehenden Arbeiten des Gerbers dienen nur der Beseitigung der Nebengebilde (Haare, Epidermis, Zellgewebe), sind gleichsam ein gewerbliches Präpariren von Corium. Durch die in der Ausübung zur Anwendung kommenden chemischen und mechanischen Mittel gelingt es, das Präparat der vollen Reinheit sehr nahe zu bringen; es heißt in diesem Zustande in der Kunstsprache „Blöße“. Die in mehr als einer Beziehung eigenthümlichen Eigenschaften dieses Gewebes sind für die Lederbereitung, welcher Art sie auch sein mag, in erster Linie maßgebend. Dem Praktiker sind sie zwar genau, aber auch mit der ganzen Einseitigkeit des Empirikers bekannt, die ihn gefangen hält. Soweit sie im Bereiche der herkömmlichen Gerbmethode zur Erscheinung kommen, sind sie ihm geläufig; fremd und darum beirrend, wo sie außerhalb dieses Bereiches in Geltung kommen, wie nicht selten bei ganz neuen Verfahren. Zum richtigen Verständniß und zur richtigen Beurtheilung der im Folgenden mitzutheilenden Vorschläge ist darum eine kurze Erläuterung jener Eigenschaften voranzuschicken.

Das Fasergewebe des Coriums gehört zu denjenigen Gebilden im Leibe der Pflanzen und Thiere, die im Wasser, wie man zu sagen pflegt, quellen: d. h. eine große, aber auch ganz bestimmt begrenzte Menge davon in sich aufnehmen, ohne sich aufzulösen. Diese Aufnahme beträgt bei dem Corium das doppelte bis gegen das dreifache Gewicht der Faser. Enthält das Wasser freie Säure, so steigt die Aufnahme beträchtlich, die Fasern nehmen zu an Durchmesser unter Verkürzung nach der Länge, sie verlieren an Geschmeidigkeit, legen sich dichter zusammen, das Gewebe schwindet nach der Fläche, verdickt sich zusehends und wird durchscheinend, — die Blöße ist „geschwollen“. Sie enthält dann zwischen dem Viereinhalb- bis Fünffachen ihres Trockengewichtes an Wasser. So gestaltet sich die Sache im Allgemeinen in sauren Flüssigkeiten, z. B. den „Farben“ der

Gerber. Aber das Hautgewebe ist ein feines Reagens und was für Pflanzenfarben sauer reagirt, reagirt darum noch lange nicht sauer auf die Blöße. Nur das Vorhandensein von freier Säure bewirkt die Schwellung der Blöße; von der doch scharf ausgesprochenen sauren Reaction der basischen Ferridsalze, des Maaus z. B., nimmt sie keinerlei Notiz, zeigt darin nicht die mindeste Schwellung.

Nach einer allgemein befolgten feststehenden Regel der Fohgerberei hat man stets mit sehr verdünnten Lösungen zu beginnen und die stärkeren folgen zu lassen. Im entgegengesetzten Falle zieht sich der Narben stärker zusammen, als die darunter liegenden Schichten des Gewebes, der Narben wird kraus und mannsfönlieh. Im Gegensatz zur Anschauung des Praktikers, der diese Erfahrung für allgemein gültiges Gesetz hält, gilt sie nur für die Fohgerbstoffe, ganz und gar nicht für andere gerbende Lösungen; bei solchen z. B., wie die zu beschreibende aus Ferridsalzen mit Urin, so wenig, daß selbst Concentrationen von 25°, von 30° B. und darüber in keiner Weise auf den Narben reagiren und kein Krauswerden desselben zur Folge haben.

Das Garmachen der Blöße, d. i. ihre Umwandlung in Leder, geht unter allen Umständen auf eine Aufnahme, eine Bindung, gleichviel ob chemisch oder mechanisch, von den Gerbmitteln durch die Gewebefaser hinaus. Sie kann, wie in der Ausübung thatsächlich der Fall, auf zweierlei Wegen erfolgen: entweder wird der aufzunehmende Stoff der Haut in fester Form geboten, oder in Gestalt von Lösungen. Für den ersteren Fall ist nur zu bemerken, daß das Aufzunehmende niemals körnig, derb oder krystallinisch, sondern stets in Gestalt von sehr lockerem, zartem, aufgequollenem Niederschlag sein muß. Für den anderen Fall kommen diejenigen Erscheinungen in Betracht, die mit der Lösung fester Körper in Flüssigkeiten zusammenhängen. Eben diese Erscheinungen sind nun mit dem herkömmlichen Begriff von Löslichkeit durchaus nicht erschöpft, sie bieten vielmehr noch eine andere, bisher wenig gewürdigte Seite, in der gerade die Principien jener Umwandlung wesentlich ruhen.

Der traditionelle Begriff der Löslichkeit ist ein rein quantitativer, wobei es sich ausschließlich darum handelt, wie viel oder wie wenig von einem Körper von dem Lösungsmittel aufgenommen wird. Daneben liegt aber eine andere, mit dem quantitativen Ausdruck der Löslichkeit unerledigt bleibende Frage, die Frage nämlich: wie stark oder wie schwach wird der gelöste Körper im Zustande der Lösung gegen widerstrebende Kräfte zurückgehalten, wie groß ist der Widerstand, den er Einflüssen entgegensetzt, die ihn dem Lösungsmittel zu entziehen streben. In Bezug auf dieses Beharrungsvermögen zeigen nun die Körper nicht minder beträchtliche Verschiedenheiten, als in Bezug auf die quantitative Löslichkeit, — die Löslichkeit im gemeinen Begriff — und zwar Verschiedenheiten, die sich keineswegs mit denen der letzteren Art decken. Es giebt Körper und nicht wenige, die sich sehr reichlich in einer Flüssigkeit lösen, dabei aber dem Lösungsmittel sich ebenso leicht wieder entziehen lassen; die lösende Flüssigkeit bietet den Einflüssen, die ihr den gelösten Körper zu entziehen pflegen, nur geringen Widerstand. Umgekehrt bei anderen, den meisten Salzen, ägenden Alkalien u. s. w., die in der Regel von dem Lösungsmittel hartnäckig zurückgehalten werden. Jenes erstere Verhalten ist es, was die meisten Farbstoffe, insbesondere die früher als „subjec-

tive“ bezeichneten, vornehmlich charakterisirt: die Eigenschaft, sich reichlich zu lösen und mit ebenso großer Leichtigkeit aus der Lösung auszutreten. Sie kommt wesentlich dann zur Geltung, wenn sie einer anderen stark ausgesprochenen Kraft, nämlich der Adhäsion oder Flächenanziehung, gegenüber zu stehen kommt und damit den Boden zu der großen, umfassenden Rolle gewinnt, die sie in der Technik, zumal in der Färberei und in der Gerberei spielt. Gerade mit dieser Flächenanziehung sind aber die verschiedenen vegetabilischen und wohl in noch höherem Grade die thierischen Faserstoffe, das Hautgewebe vorzugsweise, begabt. Sie besitzen damit in dieser von beiden Seiten zu gegenseitiger Unterstützung zusammenfassenden Wirkung die Fähigkeit, leicht entziehbare Stoffe aus ihrer Lösung auf ihre Oberfläche niederzuschlagen und festzuhalten, je nach Umständen in geringerer, oft aber in sehr beträchtlicher Menge. Darin, in diesem Spiel der Kräfte von beiden Seiten, ist nun die wesentliche Grundlage gegeben, auf denen die Färberei wie die Lederbereitung beruht, die nicht sowohl in ihren Principien, als vielmehr in ihren Zwecken auseinander gehen. — Beim Eintrocknen der Blöße an sich kleben die Fasern des Gewebes zu einer steifen, kaum biegsamen, hornartigen, durchscheinenden Platte zusammen. Vermöge der Flächenanziehung umkleiden sich die Fasern mit dem Gerbstoff, der das Zusammenkleben verhindert und das Gewebe geschmeidig mit offenen Maschen erhält.

Zur Umwandlung der Blöße in Leder genügt es übrigens keineswegs, daß die Aufnahme von Gerbmittel nur eben hinreicht, um das Zusammenkleben der Fasern beim Trocknen zu hindern. Für den Gebrauchswerth des Leders ist es im Gegentheil eine unerläßliche Forderung, daß das Gerbmittel reichlich, zu einem hohen Procentsatz, von der Faser aufgenommen und in diesem Maße festgehalten wird. Dies ist es, was dem Leder den „Griff“ giebt und die Fähigkeit, sich regelrecht „schmieren“ zu lassen. Für die hier zu beschreibenden Mineralgerbungen hängt die reichliche Aufnahme von Gerbmateriel wesentlich von der Concentration der Lösungen ab.

Der zur abgeschlossenen, fatten Gerbung erforderliche Zeitraum ist für die verschiedenen Fälle ungemein verschieden, von ganzen Monaten in der Lohgerberei bis zu Bruchtheilen einer Stunde bei der Alaungerberei, ähnlich und im Allgemeinen sehr schnell bei der Mineralgerbung.

Die Kenntniß der Menge des bei dem einen oder anderen Verfahren aufgenommenen Gerbmittels ist demnach und selbstverständlich ein besonders wichtiger Anhaltspunkt zur Beurtheilung des Erfolgs. In der laufenden Praxis befaßt man sich nicht mit solchen Ermittlungen; man begnügt sich mit der Bestimmung des Ledergewichtes aus einem bestimmten verarbeiteten Quantum eingekaufter roher Haut. Bei wissenschaftlichen Versuchen mit neuen Gerbmethodeu sind Ermittlungen der Art nicht zu entbehren, haben zum Ausgangspunkt naturgemäß die Blöße, und zwar das Trockengewicht derselben; ihr Zweck ist, die Vergleichung des Gewichtes der Blöße vor und nach der Gare. — Nun liegen zur Zeit keine, im strengen Sinne des Wortes exacte Wege zur Ermittlung dieser Werthe vor. Für Versuche, wie die, um die es sich hier handelt, bei denen es nicht auf Bruchtheile von Procenten ankommt, geben indessen die folgenden hinreichende Annäherungswerthe.

Der erste, der Weg der Entgerbung, ist ein analytischer; er geht vom Gewicht des trockenen erhaltenen Leders aus und bestimmt, durch Abscheidung des darin enthaltenen Gerbmittels, das Gewicht der zurückbleibenden Blöße. Man entzieht der durch Trocknen — wobei höhere Temperaturen zu vermeiden sind — auf ein constantes Gewicht gebrachten Lederprobe das Gerbmittel durch Reagentien, und bestimmt das Gewicht des verbleibenden gewaschenen Hautgewebes nach dem Trocknen. Für mit Rindenstoffen hergestelltes lohgares Leder dient das kohlensaure Natrium oder Ammoniak, für eisengare Leder verdünnte Salz- oder Weinsäure. Die Verdünnung der letzteren darf jedoch nie unter 1 bis 2 Proc., sicher nicht auf pro Wille sinken, denn gerade Säuren von dieser äußersten Verdünnung wirken lösend und peptonisirend auf das Hautgewebe, können also kein annähernd richtiges Gewicht desselben geben. Bei der Ausführung der Bestimmung füllt man am zweckmäßigsten ein enges, tiefes Gefäß mit der verdünnten Säure und hängt die Lederprobe ein und zwar so, daß sie eben unter den Spiegel der Flüssigkeit taucht. Man sieht dann die mit der Entgerbung sich bildende Lösung des entzogenen Gerbmittels in Streifen sich niederensenken, während von oben stets frische Säure hinzutritt und so fort bis zur endlichen Erschöpfung.

Die zweite Art der Gewichtszunahme durch die Gare zu bestimmen, ist synthetischer Art und geschieht so, daß man zuerst das Trockengewicht der Blöße und dann des daraus erhaltenen Leders bestimmt. Es würde sehr verfehlt sein, wollte man die Blöße etwa erst trocknen, dann wieder aufweichen und so gar machen, denn durch das Trocknen erlahmt die Anziehung der Blöße zum Gerbmateriale stets sehr merklich. Man ermittelt zu dem Ende vielmehr den Trockengehalt der gar zu machenden Blöße indirect durch Theilung der Probe in eine Hälfte zur Bestimmung des Trockengehaltes und eine zweite zur Bestimmung des Gargewichtes. Von diesem letzteren ist dann der aus dem Ergebniss mit der ersten Hälfte berechnete Trockengehalt abzuziehen. Diese Berechnung setzt jedoch gleichen Wassergehalt der beiden Probefhälften und die Kenntniß ihres relativen Gewichtes in diesem Zustande voraus. Der gleiche Wassergehalt ist nun durch folgenden Handgriff leicht und mit größerer Annäherung an die Wahrheit zu erreichen, als man erwarten sollte: man streicht die beiden Theile der Probe, wie sie aus dem Wasser entnommen wird, neben einander gelegt, zuerst zwischen zwei Faltchern, dann ebenso und mehrmals zwischen Lagen von Fließpapier aus, bis dieses nicht mehr benetzt erscheint. Wie die Controlversuche erweisen, ist die Uebereinstimmung bei Einhaltung der nöthigen Vorsichtsmaßregeln auffallend; so ergab sich der Trockengehalt von je zwei zusammengehörigen Probefhälften, wie folgt:

1.	2.
32,34 bis 32,65 Proc.	31,65 bis 31,26 Proc.

Dazu ist vor Allem beim Ausstreichen ungleicher, einseitiger Druck zu vermeiden und um diese Fehlerquelle zu vermeiden, den beiden Hälften der Probe jederzeit gleiche Größe und Form zu geben. Man begreift, daß ein schmaler Abschnitt bei gleichem Druck im Ausstreichen mehr Wasser an die Unterlage gehen läßt als ein breiter. So hinterließen zwei sonst gleiche Streifen derselben Blöße, der

eine (a) 4 mm, der andere (b) 12 mm breit, resp. (a) 25,5, (b) 26,5 Proc. Trockenrückstand nach dem Austreiben. Der Trockengehalt ausgestrichener Blößen wechselt nach deren Beschaffenheit der Haut, je nachdem sie mehr körnig oder mehr verfallen, geschwellt oder ungeschwellt ist, namentlich aber nach ihrer Stärke; bei Ochsenhaut z. B. so:

schwächste	mittelsstarke	stärkste
24,3	27,9	32,0 Proc.

Das Trocknen der Blöße ist, um keine Feinbildung zu veranlassen, nur ganz zuletzt, zum Austreiben der letzten Wasserantheile, bei 100 bis 120° vorzunehmen, im Uebrigen bei 30 bis 40° oder an der Luft.

Im Wasser aufbewahrte Blöße ist, auch in der Kälte, keine stabile Substanz; sie geht vielmehr nach unlanger Zeit in eine langsame Umwandlung, in die Vorstadien der Fäulniß über, in eine schleimige Substanz, die sich mehr und mehr in Wasser auflöst und so auf den Gehalt an Trockensubstanz Einfluß nimmt.

Die analytische Methode zur Bestimmung des aufgenommenen Gehaltes an Gerbmateriel ist — was die zu beschreibenden Gerbmethode anlangt — am Platz beim Garmachen mit dem basischen Ferridsulfat, nicht aber beim Garmachen mit Blut und Urin. Denn in diesem Falle hinterbleibt nach dem Ausziehen des Leders mit Säure die organische Substanz oder ein Theil davon im Hautgewebe, während Eisenoxyd ausgezogen wird. Hier ist also die indirecte synthetische Methode allein anwendbar.

Die Ermittlung des Gerbmateriels mittelst chemischer Analyse, z. B. durch Eisenbestimmung, giebt keine verlässigen Resultate bei dem Gerben mit Blut und Harn, weil für den vom Gewebe aufgenommenen garmachenden Stoff keine hinreichend feste Zusammensetzung vorliegt.

Die basischen Ferridsulfate.

1. Mit Salpetersäure.

Verschiedene Salze des Eisenoxyds zeichnen sich durch die Fähigkeit aus, sich auf pflanzlichen und auf thierischen Fasern niederzuschlagen, worauf bekanntlich ihre Anwendung als Beizen in der Färberei, sowie mehrfache Vorschläge zur Anwendung in der Gerberei beruhen. Ganz besonders ausgeprägt ist diese Eigenschaft bei dem Ferridsalz, welches man gewöhnlich durch Drydation des Eisenvitriols mit Salpetersäure in zwei Instanzen nach folgendem Verfahren erhält.

Setzt man einer dauernd auf dem Siedepunkt erhaltenen Lösung dieses Vitriols unter andauernder Mitwirkung der Wärme allmählig Salpetersäure zu, so treten die bekannten Erscheinungen ein: die Flüssigkeit färbt sich gleich anfangs durch das Stickoxyd schwarz und entwickelt dann unter mäßiger Effervescenz rothe Dämpfe; in dieser Weise verläuft der Vorgang während der ganzen Dauer der Operation bis unmittelbar vor dem Schluß. Mit dem letzten Zusatz von Säure, mit dem der letzte Antheil des Drydulsalzes und mit ihm das Lösungsmittel für das Stickoxyd schwindet, verfärbt plötzlich die schwarze Farbe, während die Flüssigkeit unter lebhafter Entwicklung von großen Gasblasen unter Aufbrausen im Gefäße steigt. Nach wenigen Augenblicken erlischt diese Endreaction. Der großblasige Schaum sinkt plötzlich auf den Spiegel der nun ruhigen entstandenen Drydlösung von wenig intensiver brauner Farbe.

Das so erhaltene Sulfat ist selbstverständlich ein basisches, denn für jedes Atom Eisenoxyd sind schließlich nur 2 At. Schwefelsäure vorhanden, nicht 3 At., wie sie ein neutrales Salz verlangt. Zur bloßen Drydation des Drydulsalzes unter Entwicklung von Stickoxyd würden theoretisch auf 100 Gwthle. reinen krystallisirten Vitriols nahezu $6\frac{1}{2}$ Gwthle. Salpetersäure (wasserfrei) erforderlich sein. Wie sorgfältig man aber auch verfahren mag, in wie kleinen Antheilen man aber auch die Salpetersäure zufügen mag, wie sorgfältig man Ueberschuß vermeiden und wie gleichmäßig man auch vorgehen mag, — so ergibt sich doch die Menge der bei verschiedenen Darstellungen verbrauchten Salpetersäure in weiten Grenzen ungleich und überschreitet dabei obige für die Drydation berechnete Menge ($6\frac{1}{2}$ Proc. des Vitriols) um das Doppelte bis zum Drei- und Fünffachen.

Auf diese Schwankungen im Verbrauch von Salpetersäure wirken mehrererlei Ursachen zusammen. Zunächst die Nothwendigkeit, die Lösung zum regelmäßigen Verlauf des Vorganges stets im Siedepunkt zu erhalten, wobei die Salpetersäure mehr oder weniger Gelegenheit findet zu verdampfen, bevor sie zur Wirkung gelangt.

In hohem Grade hängt der Verbrauch ferner von der Stärke der Salpetersäure ab, und zwar in dem Sinne, daß der Verbrauch im umgekehrten Verhältniß mit derselben steht. So in folgenden drei Versuchen, wobei der Verbrauch auf wasserfreier Salpetersäure auf 100 Gwthle. reinen Vitriols bis zur Endreaction betrug:

Salpetersäure		
rauchend	nichtrauchend	
	concentrirt	verdünnt
15	18	52 Gwthle.

Denselben Einfluß übt natürlich die geringere oder stärkere Verdünnung der Vitriollösung. So erforderten 100 Gwthle. Vitriol bis zur Endreaction

in gesättigter Lösung	gelöst in	
	2 Thln. Wasser	3 Thln. Wasser
13	21	33 Gwthle.

Salpetersäure gleicher Stärke.

Der Hauptgrund für den auffallenden Mehrverbrauch an Salpetersäure über das für die Umwandlung des Eisenoxyduls in Oxyd berechnete Maß liegt jedoch darin, daß diese Säure nicht nur zu dieser Oxydation, sondern auch gleichzeitig als drittes Atom Säure zur Neutralisation des Eisenoxyds in Anspruch genommen wird. Schon das äußere Ansehen der Lösung: die wenig deckende, wenig in Roth ziehende, der des salpetersauren Eisenoxyds sehr ähnliche braune Farbe weist darauf hin, sehr bestimmt aber vor Allem ihr Verhalten bei weiterem Zusatz von Vitriol, ihre Umwandlung in das eigentliche Gersalz, wovon weiter unten Näheres.

Am besten und regelmäÙigsten ist der Verlauf der Darstellung, wenn man der Vitriollösung von vornherein den ganzen Betrag der erforderlichen Salpetersäure zusetzt, die Mischung langsam erwärmt, bis die Gasentwicklung eintritt und sie weiterhin bei dieser Temperatur erhält. Aus einer Reihe von auf diese Weise ausgeführten Versuchen hat sich als das beste Verhältniß für den Zusatz von Salpetersäure (in der Stärke von 45,72 Proc. wasserfreier Säure) das halbe Gewicht des Vitriols ergeben. Dieser Betrag genügt zum Verschwinden der Reaction auf Eisenoxydsulfat, ohne erheblichen Ueberschuß auf der einen oder der anderen Seite.

Die Eisenlösung, wie sie nach dem unter lebhaftem Aufschäumen eintretenden Abschluß der Entwicklung der rothen Dämpfe erhalten wird, ist nicht das zum Gerben dienende Salz, sondern nur ein Zwischenproduct, der unmittelbare Rohstoff für seine Bildung.

Trägt man nämlich in jene zuvor bis zum Kochen oder nahe so weit erhitzte Lösung wieder Eisenvitriol — gleichviel ob in Krystallen oder in Lösung —

portionenweise ein, so wird dieser, unter ruhiger mäßiger Gasentwicklung und Umwandlung in Eisenorydsalz, in unerwartet reichlicher, aber nach Umständen sehr ungleicher Menge aufgenommen; um so reichlicher, je allmäliger der Zusatz, um so spärlicher, je rascher. Setzt man den Vitriol statt in kleinen Antheilen auf einmal zu, so geschieht es, daß die Reaction beim Erwärmen ganz ausbleibt. Die Reaction wird gegen Ende, d. h. lange vor dem Zeitpunkt, zu dem die zuletzt eingetragene Portion Vitriol kein Gas mehr entwickelt, stumpf, träge, ohne deutlichen glatten Abschluß, der nicht mit Sicherheit erkennen läßt, ob man den richtigen Zusatz getroffen oder bereits überschritten hat. Der Betrag des erforderlich gewesenen Vitriols ist auch abgesehen davon bei verschiedenen mit gleicher Sorgfalt geleiteten Versuchen, sehr ungleich aber stets beträchtlich. Er richtet sich zumeist nach der bei der Herstellung der Lösung erster Instanz angewendeten Menge Salpetersäure und kommt durchschnittlich dem in erster Instanz verarbeiteten Vitriol gleich: 1 Gwthl. Vitriol liefert mit Salpetersäure eine Lösung, die wieder nahezu, bald etwas mehr bald etwas weniger, 1 Gwthl. Vitriol oxydirt. Die Eigenschaft der in erster Instanz gewonnenen Lösung, noch einmal so viel Vitriol zu oxydiren, als zu ihrer Herstellung angewendet worden, beruht auf der in der ersten Operation vom Eisenoryd gebundenen Salpetersäure.

Bei dieser Operation ist ihre oxydirende Wirkung jedoch eingreifender: sie zersetzt sich dabei anders und zwar so, daß sie ohne Auftreten von rothen Dämpfen unter Entwicklung von Stickorydul vier Fünftel ihres Sauerstoffes an den Vitriol abgiebt.

Während die Bildung der Lösung erster Instanz allezeit glatt und ohne Auftreten von Nebenproducten verläuft, bietet die Herstellung der endgültigen Lösung störende Momente von schwer zu vermeidender Art, nämlich in ihrer nur zu sehr ausgesprochenen Neigung, bei den geringsten Anlässen einen gelben Oker in Gestalt eines zarten, höchst feinkörnigen, gelben Schlammes abzuscheiden. Diese Neigung wächst in dem Maße, als man mit dem Eintragen des Vitriols bis zur äußersten Grenze zu gehen strebt. Sie nimmt ferner zu mit Ueberhitzung der Flüssigkeit, d. h. mit Ueberschreitung der zu kräftiger Gasentwicklung eben erforderlichen Temperatur. Oft tritt der Absatz von Oker während der Arbeit, oft erst nach längerem Stehen der gewonnenen Lösung ein.

Die nach obigem Verfahren erhaltene Eisenlösung zweiter Instanz ist weit verschieden von der ursprünglichen; ihre Farbe ist von lichthem Braun in eine satte, deckende rothgelbe übergegangen; statt der wässerig dünnflüssigen Beschaffenheit hat sie eine dickflüssige, bei höherer Concentration syrupartige angenommen. Sie hinterläßt nach dem Eindampfen das Ferriidsulfat in Form eines klaren, schön gelbrothen, durchsichtigen Firnisses. Wie sich schon daraus zu erkennen giebt, ist das darin enthaltene Eisensalz amorph, nicht krystallisirbar. In einigem Zusammenhang mit eben diesem Umstande, seinem Amorphismus, steht aber seine Fähigkeit, beim Eintauchen von Pflanzen- oder Thiergewebe auffallend energisch, rasch und reichlich an die Faser anzufallen.

Das über concentrirter Schwefelsäure ohne Anwendung von Wärme getrocknete firnißartige Salz enthält gebundenes Wasser. Bei 60° C. getrocknet,

verlor es in drei Versuchen noch 15,64 bezw. 14,81 und 15,57 Proc., und verliert bei 130° C. alles Wasser, nämlich in zwei Versuchen 24,34 bezw. 24,72 Proc. Das wasserfreie, bei 130° C. entwässerte, in diesem Zustande undurchsichtig und blind gewordene Salz lieferte bei der Analyse in 100 Thln. 49,94 Proc. Schwefelsäure und 49,66 Proc. Eisenoxyd, entsprechend 1 At. des letzteren auf 2 At. der ersteren. Der volle Wassergehalt, also des über Schwefelsäure getrockneten Salzes, entspricht 6 H₂O (berechnet 25,2 Proc.), des bei 60° getrockneten noch 2 H₂O (berechnet 14,44 Proc.).

Die Ausbeute an Gerbsalz ist bei dem Mangel eines scharfen Kriteriums zur Erkennung des endgültigen Abschlusses der zweiten Operation nicht ganz genau zu bestimmen. Selbst die Reaction auf Eisenoxydul giebt keinen festen Anhalt, insofern die letzten Antheile des eingetragenen Bitriols nur sehr langsam verschwinden, so daß man schließlich im Zweifel bleibt, ob das Reagens schon einen Ueberschuß oder erst den nahen Abschluß der Oxydation in zweiter Instanz anzeigt. In drei mit möglichster Sorgfalt und namentlich gegen Ende sehr allmähigen Zusätzen gaben 100 Thle. mit Weingeist ausgefällten trockenen Bitriols nach einander:

1.	2.	3.	im Mittel	berechnet
56,35	61,20	61,48	59,67	57,55 Gwthle.

bei 130° getrocknetes Gerbsalz.

Zwar ausgezeichnet durch sein Verhalten gegen vegetabilische Fasern und Hautgewebe in erster Linie, ist dieses Eisensalz für die praktische Gerberei, auch abgesehen von den Fehlern des damit hergestellten Leders (wovon weiter unten), zu unsicher und zu kostspielig in der Herstellung in Folge der Menge und des Preises der dabei aufgehenden Salpetersäure.

Der Gedanke, mit Umgehung der Kosten der Abscheidung der freien Salpetersäure, an deren Stelle das entsprechende Gemisch von Chilisalpeter und Schwefelsäure zu setzen, führte zu dem ersten sehr wesentlichen Fortschritte in der Eisengerberei. Man verließ daher bei den weiteren Versuchen mit Eisengerbung das mit Salpetersäure bereitete Salz und bediente sich lediglich des vorzüglicheren, in folgendem Abschnitte beschriebenen Ferridsalzes.

2. Mit salpetersaurem Natron.

Die Vertretung der freien Salpetersäure in der Vorschrift zum Eisengerbsalz durch äquivalente Mengen von Chilisalpeter mit Schwefelsäure brachte nicht nur die beabsichtigten, sondern auch weitere unvorhergesehene Vortheile: neben sehr beträchtlicher Ersparniß an den Kosten für Material eine erheblich größere Ausbeute und eine ohne Vergleich ansprechendere Farbe der damit gar gemachten Blöße.

Einleitende Versuche ergaben zunächst, daß es für den Verlauf der Arbeit keineswegs einerlei ist, wie man doch erwarten könnte, ob man der Salpetermischung die ganze Menge des zu verarbeitenden Bitriols auf einmal zusetzt, oder (wie bei der Vorschrift mit freier Salpetersäure) in zwei getrennten Operationen

vorgeht. Im ersten Falle ist der Gang der Dinge schleppend, träge, die Drying bleibt mit dem Eintritt des Siedepunktes anfangs ganz aus und erst nach lange fortgesetztem Erhitzen, wenn die Lösung eine hohe Concentration erreicht hat, beginnt die Gasentwicklung und Aenderung der Farbe. Aber auch dann, nach deren Abschluß, zeigt das Product noch sehr starke Reaction auf Eisenoxydul. Verföhrt man dagegen, wie bei der Vorschrift mit Salpetersäure, in zwei Operationen, so verläuft die Arbeit rasch und glatt und man erhält so ein Gerbsalz von trefflichen Eigenschaften.

Soweit alles wie bei der früheren Vorschrift, auch ein zum Gerben gleichbefähigtes Salz; aber es war nicht zu verkennen, daß dabei andere Erscheinungen, Zeugen einer abweichenden Wendung des inneren Vorganges, stattfanden. Um nicht von vornherein vorgefaßte theoretische Voraussetzungen ins Spiel zu bringen, erschien es angezeigt, die Menge von Eisenvitriol, welche ein gegebenes Gewicht Salpeter (mit Schwefelsäure) in erster Instanz, also bis zur scharf eintretenden Endreaction zu bewältigen vermag, empirisch zu ermitteln.

Es fand sich, daß für 100 Gwthle. reinen Vitriols 61 Gwthle. salpetersaures Natrium erforderlich sind, mit den zugehörigen 17,5 Gwthln. Schwefelsäurehydrat. Der Abschluß erfolgt (ganz wie S. 6 oben) unter plötzlichem Steigen der aufbrausenden Flüssigkeit und Entwicklung des Gases in großen Blasen. Die so gewonnene Lösung enthält (wie bei 1) noch unzeretzte Salpetersäure und vermag dadurch ihrerseits wieder Eisenvitriol in beträchtlicher Menge in zweiter Operation zu oxydiren, woraus dann das definitive Gerbsalz hervorgeht. Zur Feststellung der erforderlichen Menge von Vitriol gemachte Versuche erwiesen, daß sie auch hier für den normalen Verlauf das Doppelte beträgt von dem in erster Operation verarbeiteten Vitriol. Bei Ueberschreitung dieser Grenze tauchten sofort Schwierigkeiten auf. Darauf, sowie nach Ermittlung der passenden Concentration der auf einander wirkenden Lösungen, wie sie der gute Gang erfordert und sie die angemessene Stärke der zu erzielenden Gerbsalzlösung gewährt, construirte man so folgende Vorschrift:

I. Operation.

- | | |
|-----|--|
| 100 | Gwthle. reiner krystallisirter Eisenvitriol, gelöst in 120 Gwthln. Wasser, |
| 61 | " reines salpetersaures Natrium, gelöst in 80 Gwthln. Wasser, |
| 35 | " Schwefelsäurehydrat mit gleichen Theilen Wasser verdünnt. |

II. Operation.

200 Gwthle. reiner Vitriol, gelöst in 600 Gwthln. Wasser.

Die drei Lösungen unter I. werden gemischt, nachdem sie jede für sich erkaltet sind, die Mischung dann über Feuer gebracht und bei der Temperatur erhalten, bei der die Gasentwicklung flott vor sich geht, bis jene Endreaction eingetreten. Der warm gehaltenen Lauge fügt man nun die vorher erwärmte Lösung unter 2. sehr allmählig in kleinen Antheilen und langsam zu. Bei der ersten Operation treten kaum (nur unbedeutend bei dem Aufbrausen am Schluß), bei der zweiten Operation gar keine rothen Dämpfe auf. Die nach dieser Vorschrift erhaltene Lösung des Gerbsalzes liefert eine Gerbsalzlösung von 18° bis

20° B.; sie ist mehr oder wenig dickflüssig, aber statt intensiv roth, vielmehr nicht sehr deckend mußbraun; sie giebt auch bei starker Concentration keine Krystalle, trocknet zu einem klaren Firniß ein, der sich leicht und vollständig im Ueberschuß von Weingeist löst. Ebenso energisch wie das mit Salpetersäure bereitete, wird das mit Salpeter dargestellte Ferridsalz aus der wässerigen Lösung von dem Hautgewebe aufgenommen. Dieses nimmt jedoch mit der Gare anstatt der grellen rothgelben Farben eine weit ansprechendere hellere, der des lohgaren Leders schon nahelkommende Farbe an.

Wie bei dem mit Salpetersäure bereiteten Gerbsalz, so neigt auch die Darstellung des Gerbsalzes mit Salpeter zu störenden Nebenerscheinungen, nämlich der Bildung von okerigen Niederschlägen. Sie treten namentlich auf: bei zu starker Verdünnung, sowie unter dem Einfluß der Wärme bei zu hoher Temperatur und zu andauernder Erhitzung. Daher folgende aus der Erfahrung gewonnene Regeln: man halte diejenige Temperatur, bei der die Reaction eben regelrecht verläuft, möglichst gleichförmig ein; das zur Arbeit dienende Gefäß ist am besten im Dampf- oder Wasserbade zu erhitzen; denn beim Erhitzen auf freiem Feuer sind die Gefäßwände stets heißer als die Flüssigkeit, aber die Salzbildung, wie leicht zu erkennen, geht stets von der überhitzten Wand aus; endlich nehme man in der zweiten Operation beim Eintragen des Vitriols nicht die ganze in erster Operation erhaltene Lösung auf einmal in Arbeit, sondern je in kleineren Antheilen nach einander. Im entgegengesetzten Falle bleibt nämlich der zuerst gebildete Antheil Gerbsalz ohne Noth so lange höherer Temperatur ausgesetzt, bis der letzte Antheil Vitriol eingetragen und oxydirt ist.

Weitaus am nachtheiligsten in Bezug auf die Entstehung von Oker ist aber die Unreinheit des Vitriols: durch den Einfluß der Luft grüngelbe, mißfarbige, sich trüb lösende Waare ist zu verwerfen, oder durch Umkrystallisiren unter Zusatz von Nägeln oder dergleichen zu reinigen. Auch ganz reiner Vitriol nimmt schon beim Auflösen einen Stich ins Grasgrüne an, dem sich jedoch leicht durch Ansäuern des zum Auflösen bestimmten Wassers mit einigen Tropfen von der mit dem Natronsalpeter zuzumischenden Schwefelsäure begegnen läßt.

Gänzlich zu vermeiden ist die Bildung von dem gelben, okerigen Niederschlag, auch bei gewissenhaftem Einhalten der angegebenen Vorsichtsmaßregeln, kaum; aber sein Auftreten beschränkt sich auf geringfügige Mengen. Man erhielt z. B. in zwei Fällen nur 1,5 und 0,8 Proc. des verarbeiteten Vitriols an gewaschenem und bei 100° getrocknetem derartigen Oker. Dieser ergab bei 130° getrocknet in der Analyse:

	1.	2.	Mittel ¹⁾
Eisenoryd	50,00	50,16	50,08
Natron	5,16	5,10	5,13
Schwefelsäure	36,92	37,24	37,08
Wasser (aus der Differenz berechnet)	—	—	7,71
			100,00

1) Die Analyse entspricht:

Fe_2O_3	Na_2O	6SO_3	H_2O
49,96	4,84	37,47	7,73 Proc. berechnet.

Wo die ökerige Abscheidung mit dem Hautgewebe in Berührung kommt, entstehen häßliche gelbe Flecke; eine Gefahr indessen ohne allen Belang, insofern der Oker sich leicht und scharf in der Gerbsalzlösung nach kurzer Zeit am Boden abscheidet, auch in Lösungen von hoher Concentration, von 30°, selbst 40° B. und darüber.

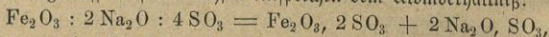
Die in der zweiten Operation erhaltene rothe, syrupartige Lösung hinterläßt beim Eindampfen einen, ganz ähnlich wie die mittelst Salpetersäure dargestellte gerbende Lösung, amorphen, gelbrothen Rückstand. Er betrug, bei 130° getrocknet, auf 100 Gwthle. verarbeiteten Vitriol:

1.	2.	3.
80,1	77,4	77,5 Gwthle.,

also weit mehr als bei jenem Eisengerbsalz, wie ja auch durch das Hinzukommen von Natron zu erwarten war. Dieser Rückstand löst sich nämlich vollständig in Alkohol, kann also auf keinen Fall ein bloßes Gemenge von dem basischen Sulfat des vorigen Abschnittes ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$) mit Natriumsulfat sein. Ueber seine Constitution giebt nun eine, nur unter gewissen selten zusammentreffenden Umständen eintretende, Erscheinung Aufschluß. Wenn nämlich solche Lösungen von höchster Concentration mit etwas Bodensatz von Oker lange stehen blieben, so kam es vor, daß sich eine von dem Satz ausgehende, unaufhaltsam zunehmende fahlgelbe, massige Ausscheidung in Gestalt einer blumentohlartigen Krystallisation ohne erkennbare geometrische Formen bildet, die oft über den Spiegel der Flüssigkeit hinaus wächst. Sie ist weich, nicht hartförmig und löst sich vollkommen in Wasser und Weingeist unter Hinterlassung des etwa anhängenden ökerigen Salzes, von dem eine Art Anreiz zur Ausscheidung ausgeht. Durch Abspülen und Auspressen gereinigt und über Schwefelsäure getrocknet, verlor sie bei 120° C. 5,20 bis 5,11, im Mittel beider Versuche 5,15 Proc. Wasser. Das wasserfreie Salz gab:

	1.	2.	3.	Mittel
Eisenoryd	25,96	26,04	26,03	26,03 Proc.
Natron	—	20,30	20,09	20,19 "
Schwefelsäure	—	51,81	51,95	51,88 "
Fehlbetrag an 100	—	1,45	1,93	1,89 "

Die Ergebnisse dieser Analysen entsprechen dem Atomverhältniß:



als habe man eine Verbindung des gerbenden basischen Ferridsalzes nach S. 6 mit Natriumsulfat vor sich. Diese Annahme hat nun überhaupt nichts für sich: sie ist bei der Form eines gummiartigen, amorphen Rückstandes nicht sonderlich wahrscheinlich, wie ihn der Körper nach dem Eintrocknen seiner Lösung hinterläßt; er steht ganz und gar im Widerspruch mit seiner großen Löslichkeit in Weingeist ohne Rückstand; dazu kommt noch der gleichbleibende, über die Beobachtungsfehler hinausgehende Ausfall am Hundert in beiden Analysen, der bedeutsam auf eine anderweitige Constitution hinweist. Als solche wäre wohl die Annahme eines Sulfats, worin die Hälfte des Eisens im Eisenoryd durch Natrium ersetzt ist, nicht unstatthaft, also $2 \left(\begin{smallmatrix} \text{Fe} \\ \text{Na}_2 \end{smallmatrix} \right) \text{O}_3, 2\text{SO}_3$. Man sieht so-

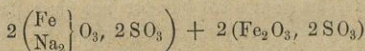
gleich, daß sie mehr Sauerstoff enthält als obige Combination, eine Differenz im Betrage von 2,48 Proc., die den gefundenen Ausfall sehr wohl erklärt. Vorstehende Analyse, nach dieser Annahme umgerechnet, giebt für das wasserfreie Salz:

	berechnet	gefunden
Eisen	18,06	18,22
Natrium	14,84	14,99
Sauerstoff	15,48	12,93
Schwefelsäure	51,61	51,88
	99,99	98,02
(Differenz an Sauerstoff)		1,98
		100,00

Aus dem Vergleich dieses aus der Gerblösung auskrystallisirten Salzes mit dem Bestande der gerbenden Eisenlösung, wie sie unmittelbar nach der mitgetheilten Vorschrift erhalten wird, ergibt sich sogleich, daß sie nicht eins und dasselbe sind. Diese letztere, von einer besonders sorgfältigen und vorschriftsmäßigen Bereitung, gab einen Rückstand bei 130° getrocknet von folgendem Bestande in Procenten:

Eisenoxyd	Natron	Schwefelsäure
37,05	11,23	51,73 = 100,01

Die Lösung enthält in der That nicht ein, sondern zwei gerbende Salze neben einander, nämlich das beschriebene, gelegentlich auskrystallisirende, und das im vorigen Abschnitt (S. 6) besprochene. Nach der Gleichung:



hätte die Analyse

	für das trockene Gerbsalz	
	liefern sollen	sie lieferte
3 Fe ₂ O ₃	38,09	37,07
2 NaO	9,84	9,84
8 SO ₃	50,79	51,73
Differenz an Sauerstoff . .	1,27	1,27
	99,99	99,91

eine hinreichende Uebereinstimmung, wenn man erwägt, daß in dem Trockenrückstande der Gerblösung kein chemisch reines Präparat vorliegt, namentlich noch etwas unzersetztes Ferrosalz und freie Schwefelsäure enthalten ist.

Bei weniger sorgfältiger oder weniger geglätteter Darstellung, namentlich bei Anwendung von schlechtem Vitriol (Oxerbildung), kann die gerbende Eisenlösung auch noch neutrales Ferridsulfat enthalten.

Basisches Ferridsulfat mit organischen Substanzen.

Beide Eisenpräparate, das mit Salpetersäure, sowie das mit Natriumnitrat bereitete, übertreffen in ihrem Verhalten zur thierischen Haut entschieden die vegetabilischen Gerbstoffe. Sie werden Dank der großen Energie, mit der das Gewebe sie aus ihren Lösungen anzieht und auf sich niederschlägt, in reichlicher Menge, dazu aber ohne allen Vergleich rascher aufgenommen. Ein Einlegen der Blöße in wässrige Lösungen jener beiden Gerbstoffe von zwei- bis höchstens dreimal 24 Stunden genügt zu einer gesättigten Gare. In wissenschaftlicher Beziehung von mehrfachem Interesse, ist dieses Verhalten praktisch nur von sehr untergeordnetem Werthe, und zwar in Folge der sehr ungünstigen physikalischen Beschaffenheit der Gerbstoffe. Während die vegetabilischen Gerbstoffe im trockenen Zustande stets eine amorphe, weiche Masse darstellen, bleiben die Eisengerbstoffe nach dem Eintrocknen in Gestalt eines zwar ebenfalls amorphen, aber spröden und leicht zerreiblichen glasähnlichen Rückstandes. Sie umgeben daher nach dem Garmachen der Haut die Fasern des Gewebes mit einer starren, steifen Hülle unter Beeinträchtigung ihrer werthvollsten Eigenschaft, der Geschmeidigkeit. Die Fasern befinden sich dann einigermaßen in der Lage des Dochtes in einer Stearin-kerze, der mit der Kerze bricht, wenn sie entzwei geht; oder wie eine direct aus dem Kalkfäßer genommene, gar nicht entkalkte, mit Alaun weißgar gemachte Haut, deren Fasern mit Calciumsulfat incrustirt sind. Wie bei dieser, befindet sich die Faser des eisengaren Leders in ihrer freien Beweglichkeit behindert, was sich als unzulässige Neigung zu Bruch, namentlich zu Narbenbruch, äußert.

Schon nach den ersten Versuchen hat man aus diesem Grunde das Gerben mit den beschriebenen Eisensalzen an sich, als für die Praxis unbrauchbar, ganz aufgegeben. Man that es um so mehr, als sich gleichzeitig Combinationen der Eisensalze mit organischen Stoffen fanden, die bei gleichem Werthe gegenüber der thierischen Haut, von jenem Fehler gänzlich frei waren. Nicht wenige organische Substanzen geben mit Eisenoxydsalzen, namentlich den an sich schon gerbenden, amorphen, weichen, unlöslichen Niederschläge, deren Eigenschaften sich den Anforderungen der Lederbereitung vorzüglich anpassen.

1. Mit Seife.

In erster Linie empfiehlt sich in dieser Beziehung das Product der Fällung der Eisenoxydsalze, wie der beschriebenen Gerbstoffe, mit Seifenlösung — die

Eisenoxydseife. Sie läßt sich, je nach der Concentration der betreffenden Lösungen, in jedem Zustande bis zur feinsten Zertheilung herstellen und übertrifft an Weichheit und Geschmeidigkeit die vegetabilischen Gerbstoffe noch weit. Ebenso in ihrem Verhalten zum Wasser; absolut unlöslich darin, nimmt sie dieses einmal getrocknet nur sehr schwierig auf und benezt sich dann nur widerstrebend und langsam. Diesen Vorzügen stehen indessen sehr ins Gewicht fallende Uebelstände entgegen: zunächst die Neigung der Haut, die Eisenseife nur unter ganz bestimmten Bedingungen gut aufzunehmen; dann der hohe Preis der Seife.

Die Einverleibung der Eisenseife in die Haut, die Gerbung, kann auf zweierlei Wegen bewerkstelligt werden: nämlich so, daß man den Niederschlag von Eisenseife auf der Faser des Gewebes selbst zu Stande kommen läßt, oder durch Bearbeiten der Blöße in bereits ausgefallter Seife, in Seifenschlamm.

Als der naheliegendste Weg der ersteren Art des Gerbens mit Eisenseife bietet sich Garmachen der Blöße in Eisengerbsalz als Vorbereitung und darauf folgendes Passiren des erhaltenen eisengaren Leders durch Seifenlösung, — dieser Weg ist aber leider ganz unthunlich. Der Vorgang läuft nämlich alsdann den verkehrten Weg, statt daß die Seife in die Haut, geht vielmehr das Eisensalz der Haut in die Seife. Die Seifenlösung verwandelt sich in einen braunen Schlamm, während dem eingelegten Leder die Eisengare fast ganz entzogen wird und dafür nur ein gänzlich ungenügender Grad von Gare mit Eisenseife auf der Haut verbleibt.

Der entgegengesetzte Gang des Verfahrens ist frei von dieser mißlichen Richtung der Umsetzung. Er beginnt mit dem Bearbeiten der Blöße in Seifenlösung, so lange, bis sie so weit als möglich statt des Wassers mit Seifenlösung imprägnirt ist. Nach Abstreichen des äußerlich Anhaftenden giebt man die vorbereitete Blöße nunmehr in ein Bad des Eisengerbsalzes. Die Gerbung ist nach wenigen Stunden, fleißiges Bewegen vorausgesetzt, geschehen; die entstandene Eisenseife, abgesehen von etwas Schlamm, der sich immer bildet, ist fest auf die Faser niedergeschlagen. Die Menge der von der Haut aufgenommenen Seifenlösung ist jedoch zu gering, um gleich eine hinreichend ausgiebige Gerbung zu erzielen; das Verfahren ist also mehrmals zu wiederholen. Es wird mit den zwischen den einzelnen Operationen vorzunehmenden Waschungen schleppend und mühsam.

Von demselben Vorwurf, Mangel an flotter Arbeit, ist auch das Verfahren der Gerbung mit fertiger Eisenseife in Gestalt von Schlamm nur in ganz bestimmten Fällen frei. Schon von vornherein ist es schwierig, den richtigen Grad der Feinheit und Zertheilung — oder was dasselbe sagen will, der Concentration der zu seiner Herstellung erforderlichen Lösungen — zu treffen. Es hat sich ferner als unerläßlich erwiesen, daß der gewonnene Schlamm stets einigen Ueberschuß an Eisengerbsalz, niemals aber an Seife besitzt. Denn die Seife macht alsdann ihre Eigenschaft als energisches Reinigungsmittel im unerwünschten Sinne geltend, die ohnehin oft schwierige Aufnahme der Eisenseife hindernd oder verzögernd. Diese Fähigkeit, Eisenseife aufzunehmen, ist außerdem für die verschiedenen Substrate auffallend ungleich: bei Fellen mit looserem Gewebe, wie Schaf-, Lamm-, Ziegenfellen, recht leicht, — bei Kalbfellen, zumal aber bei den

schweren Häuten, wie denen zu Sohlleder, ungemein schwer. Der Unterschied geht so weit, daß man bei diesen letzteren, selbst nach lange fortgesetztem Walken nicht leicht eine bis in die inneren Schichten durchgreifende fette Gerbung erzielt, wohl aber Schaden in Gefüge und Schnitt des Leders erleidet. Für die praktische Ausbeutung geht der Unterschied im Verhalten zur Eisenseife so weit auseinander, daß der Anwendung auf stärkere Felle und Häute kein besonderer Werth zuzusprechen ist. Für die Verarbeitung der Felle dagegen zu Kudd- und Glacéhandschuhleder giebt die Eisenseife, die von ihnen sehr rasch aufgenommen wird, ebenso und noch mehr die Thonerdeseife (aus Alaun mit Natronseife) einen vorzüglichen Ersatz für das herkömmliche Garmachen mittelst der sogenannten „Nahrung“ ¹⁾, um so mehr, als hier der Preis der Seife wenig in Betracht kommt. Die Thonerdeseife wird ebenso rasch als die übliche Nahrung und ebenso reichlich aufgenommen. Ein viertelstündiges Kneten — im Großen Durchtreten im Bottich — genügt vollkommen. Die Blöße nimmt ganz ebenso wie bei der Nahrung zusehends an Griff zu und fügt sich beim Trocknen und Stollen den üblichen Handgriffen genau so leicht und mit gleichem Erfolg. Die damit hergestellten Leder stehen im Ansehen und Glanz des Narbens denen der bisher üblichen Gerbung eher voran, sie lassen sich ebensogut wie diese „dolliren“ und übertreffen sie noch, was die erste Bedingung eines guten Glacéleders anlangt, im „Zug“. Für diesen Punkt bietet die Gerbung mit Thonerde- und Eisenseife sogar einen ganz entschiedenen Vortheil. Wie bekannt, stammt der Zug, eine wesentliche Eigenschaft der gewöhnlichen Glacéleder, von dem Gehalt des Eigelbs an Del und dem Zusatz von Salz zur Nahrung ²⁾. Auch die seifengaren Felle erlangen beim Garmachen nur den erforderlichen Zug erst durch Zusatz von Del zum Seifenschlamm, weil der Schlamm an sich kein freies Fett enthält. Damit ist der Arbeiter aber in Stand gesetzt, der einigermaßen wechselnden Beschaffenheit der Blößen die Gerbung durch Aenderung im Delzusatz anzupassen, während er nach der bisherigen Art knechtisch an den im Ei enthaltenen Betrag an Fett gebunden ist.

Im Uebrigen bleibt sonach, abgesehen von der gänzlich abweichenden Natur des Gerbmittels, alles beim Alten: die Behandlung der Felle im Nesch, das Abpülen, die Beize mit Roth, das Austreten im Bottich, das Trocknen, Stollen und Dolliren. Der Aufwand an Arbeit, der Hauptfactor in den Gestehungskosten der Glacéleder, erleidet damit keine Veränderung, auch die Herstellung des Seifenschlammes erfordert nicht mehr Arbeit, als die der Nahrung. Mit dem Ersatz dieser letzteren durch die Eisen- und Thonerdeseife wird ein Einwand gehoben, den man dem bisherigen Verfahren zu machen berechtigt ist, der Einwand nämlich, daß es so werthvolle Nahrungsmittel, wie Eier und Mehl, dem Marktverkehr entzieht.

Die Thonerde- und Eisenseife anlangend, so ist dabei einigen besonderen Eigenthümlichkeiten Rechnung zu tragen. Die Eisenseife, am besten durch Fäl-

¹⁾ Dingl. polyt. Journ. 181, 322.

²⁾ Man vergleiche darüber das in dem Abschnitt über Glacéleder mit Urin- niedererschlag weiter unten, sowie Dingl. polyt. Journ. 205, 143.

lung einer hinreichend verdünnten Seifenlösung mit einem der beschriebenen Eisengerbsalze hergestellt, hat — und zwar in viel höherem Grade als bei der Thonerde-seife — Neigung, sich beim Füllen, vorzugsweise aber beim Kneten und Walken der Blöße, zu Klumpen zusammenzuballen. Die Klumpen widerstreben nicht nur der weiteren Aufnahme durch das Hautgewebe, sondern geben auch häßliche Flecken am Narben, wo sie haften. Gegen die Bildung von Klumpen hat man nun einen trefflichen Schutz in der Beimischung von fettem Thon von heller Farbe. Er wird in der Seifenlösung vor dem Füllen aufgeschlämmt. Durch die Zwischenlage der feinen Thontheilchen wird dann das Zusammenkleben der Flocken des Niederschlages verhindert. Auch für die Gerbung mit Eisen-seife ist ein Zusatz von Kochsalz und Del wegen des Zuges, sowie ein Ueberschuß des Fällungsmittels unerlässlich. Der Delzusatz, der bei der Gerbung mit Thonerde-seife nicht unter 25 Proc. der harten Seife oder etwa 7 g für ein Fell betragen darf, ist bei der weicheren Eisen-seife niedriger, viel niedriger bei Kibb, als bei Glacéleder zu bemessen. Die Farbe des Seifenleders richtet sich ganz nach der Farbe des Seifen-niederschlags: bei Seife aus Stearin ist sie blendendweiß, bei gewöhnlicher harter Seife gelblichweiß, bei Eisen-seife eine entsprechende bräunlichgelbe Modifarbe. Eine besondere Färbung des Glacéleders ist sonach hier erspart und obendrein das Product natürlich absolut waschecht. — Ganz in gleicher Weise sind auch Seifen aus Chromoxyd in Schlammform anwendbar. Sie liefern ein Leder von äußerst ansprechender graublauer oder perlgrauer Farbe.

In jedem Falle ist ein Zusatz von Kochsalz zu dem Seifenschlamm, als auf Zug und osmotisch wirkend, rathsam. Ein entscheidendes Gewicht für den Erfolg liegt in der Forderung, daß der Seifenschlamm mit dem Fett eine möglichst vollkommene Emulsion darstellt, eine Forderung, kinderleicht für den Apotheker zu erfüllen, — nicht aber für den praktischen Gerber. Seine Schwerfälligkeit in diesen Dingen, mit dem Mangel an Schule und Erfahrung erklären nur zu gut die Mißerfolge mit dem oft empfohlenen Ersatz des Eigelbs durch Baumöl; denn nur in Gestalt von Emulsion ist es ein, dann aber auch völli-ger, Ersatz ¹⁾).

2. Mit Blut.

Für die Felle zu Glacéleder und Kalbkibb aufs Beste geeignet, zeigte sich die Anwendung der Eisen-seife doch mit den von Häuten zu Fahlleder, Rindsleder, Riemenleder, besonders aber Sohlleder gegebenen Forderungen nicht wohl vereinbar. Das Gegentheil ist aber der Fall bei der Combination des Eisengerbsalzes mit einer anderen organischen, dazu äußerst wohlfeilen Substanz bei

¹⁾ Es mag hier die Erwähnung Platz finden, daß nach damit angestellten Versuchen auch das Paraffin ein schönes, aufgegangenes, weißgares Leder liefert, sowohl in Krystallen, als auch mit der ungepreßten Paraffinmasse. Reines Paraffin ist unnöthig. Das vorher geschmolzene Paraffin wurde mit Stärk gummi emulgirt, die Emulsion mit Alaun und Kochsalz versetzt und beim Garmachen verfahren wie gewöhnlich. — Ähnliche Verfahren mit Paraffin haben auch bereits in der Praxis Eingang gefunden.

sehr annehmbarem Erfolg. Dieses Material ist das Blut der Schlächtereien. Folgende Momente kommen bei seiner Verwendung als Gerbmittel in Betracht.

Das frische Blut muß gleich nachdem es gelassen mit einigen Tropfen Sodaaflösung versetzt werden; so vor dem Gerinnen geschüttelt, hält es sich reichlich lange. Anstatt in diesem Zustande das Blut direct zu verwenden, kann man auch das durch Gerinnenlassen und Abscheidung des Blutkuchens gewonnene Serum verwenden. Eins wie das andere, Blut wie Serum, wird von den basischen Eisengerbsalzen zu einem massigen umfangreichen Gerinnfel gefällt. Es ist wie die Eisenseife amorph, im frischen Zustande aufgequollen, weich, ohne Sprödigkeit im trockenen Zustande, dabei ganz unlöslich in Wasser. Als Schlamm ist dieser Niederschlag aus den bereits bei der Eisenseife erwähnten gleichnamigen Gründen nicht anwendbar; dagegen liefert das Garmachen in zwei Operationen sehr brauchbare Ergebnisse. Dabei machen sich, was die Ordnung betrifft, in der diese auf einander folgen müssen, ähnliche Erscheinungen geltend, wie bei der Anwendung der Seife. Als feste Regel stellt sich heraus, stets mit dem Einlegen der Blöße in das Blut zu beginnen und das Ausgerben in der Eisenlösung folgen zu lassen. Im entgegengesetzten Falle entzieht das Blut der Haut das bereits von ihr aufgenommene Eisengerbsalz und bildet damit einen dicken gallertartigen Schlamm, der sich in massigen Lagen auf der Außenseite der Haut anlegt.

Um die Haut mit den Bestandtheilen des Blutes, die lebhaft gegen das Wasser der Blöße diffundiren, gleichmäßig zu imprägniren, genügt ein Einlegen auf einen bis drei Tage, je nach der Stärke der Haut; das Aufgenommene reicht dann hin zu einer fatten Gare in der zweiten Operation, zu einem griffigen Leder, weil das Blut ungleich reichlicher in das Gewebe geht als Seife. Ist die Haut gehörig mit Blut durchdrungen, so hängt man sie, nach dem Abstreichen (Abwischen) des nur oberflächlich anhängenden, in die Eisenlösung. Man kann dieser sehr erhebliche Concentrationen geben, ohne Nachtheil befürchten zu müssen. Während nämlich starke Lohbrühen beim Beginn der Gerbung, wie Eingangs erwähnt, den Narben kraus machen, so beobachtet man bei Gerbsalzlösung, selbst bei einer Stärke von 20° B. und darüber, diese Erscheinung nicht. Immerhin gebietet schon die hausälterische Verwendung des Gerbsalzes zum Angerben, mit den schwächsten Lösungen zu beginnen, mit Lösungen von 5° bis 10° B. zum Ausgerben fortzufahren und mit starken Lösungen bis zu 20° B. den Schluß zu machen. Die schwachen Lösungen zum Angerben sind diejenigen, die man beim Auswässern der garen Haut erhält und ausnutzt, um ihren Gehalt an Gerbsalz zu Gute zu machen.

Das gewonnene Leder zeigt vollen Griff, auf dem fatten Schnitte ein geschlossenes Gefüge; einen ansehnlichen, wenn lufttrocken, nicht zum Bruch neigenden Narben, wie bei der Gare mit bloßem Eisensalz. Die Farbe ist nicht mehr gelbroth, sondern ein dunkles Braun, aber weniger ansprechend, als bei lohwaren Ledern; dies gilt ganz besonders für Leder mit unverändertem Blute hergestellt, die mit dem bloßen Serum fallen heller aus.

Zu dem Gerben mit Blut und Eisengerbsalz sind noch einige besondere Umstände zu erwähnen. Bei sehr weitgehender Verdünnung werden diese Salze zerlegt unter Abscheidung von Eisenoxydhydrat; wodurch unter Umständen Flecken

entstehen, wenn dies Gelegenheit findet, sich auf den Narben festzusetzen. Man wird jedoch beim Ausnutzen der schwachen Lösungen nicht leicht jenen Grad der Verdünnung erreichen. — Bei Verarbeitung der schwersten Häute auf Sohlleder in der Lohgerberei geht bekanntlich dem eigentlichen Garmachen das „Schwellen“ in den Farben und Treibbrühen voraus. Die ausgesprochene saure Reaction dieser Brühen, von verschiedenen organischen Säuren herrührend, bewirkt, wie dies S. 1 im Abschnitt über das Verhalten der thierischen Haut gegen Säuren und Salze näher auseinandergesetzt worden, eine Schwellung, die im Garmachen bestehen bleibt und dem Leder eine so zu sagen unnatürliche Stärke, Steifigkeit und Prallheit verleiht, weit über das Maß hinausgehend, wie es die Blöße an sich geben würde. Dieser Proceß des Schwellens verträgt sich nun mit der Eisengerbung nicht. Die Farben der Lohgerber wären schon um deswillen nicht anwendbar, weil sie noch Gerbstoff enthalten und das eisengare Leder schwärzen würden. Aber die Schwellung ist ja ebenso leicht mittelst verdünnter Mineralsäuren hervorzubringen; indessen auch auf diesem sonst zulässigen Wege hervor- gebracht, fällt sie beim Garmachen in Folge der basischen Natur der Eisengerbsalze, trotz ihrer sauren Reaction auf Lackmus, wieder ab.

Das Leder mit Eisen- und Blutgerbung ist nicht hygroskopischer als lohgares. Proben unter einer mit Wasser abgesperrten Glocke gelassen, bis zur Sättigung mit Feuchtigkeit und dann über Schwefelsäure getrocknet, beide Male bis zu gleichbleibendem Gewicht, verloren:

das lohgare Sohlleder ¹⁾ im Mittel	23,4 bis 25,4 Proc.
„ eisenblutgare	24,4 „ 21,2 „

Mit dem beschriebenen Gerbproceß mit Blut und Eisengerbsalz sind vor 12 Jahren Versuche in sehr großem Maßstabe in einer Sohllederfabrik in St. Petersburg durchgeführt worden. Bei dieser Gelegenheit wurde u. a. der Zuwachs an Gewicht der Blöße beim Garmachen und in der Zeit festgestellt an 30 ganzen Häuten. Die Zunahme auf absolut trockene Blöße berechnet, ergab an fertigem trockenen Leder:

nach Tagen von Anfang		
$1\frac{1}{2}$	$1\frac{3}{4}$	6
27,7	43,2	57,2 Proc.

Sehr gut verhält sich das Leder mit Blut und Eisen gegenüber einer anderen Forderung, die bei Sohlleder außer Betracht fällt; das ist die Fähigkeit, Schmiere aufzunehmen, und zwar Schmiere jeder Art, Talg, Thran, sonstige Oele, Dégras.

Wie man weiß, sind die Bestandtheile des Blutes nur von sehr mäßigem osmotischen Vermögen, erfahren aber, nach Art der Eiweißkörper in der Verdauung, durch Behandlung mit einigen Tausendstel Salzsäure Umsetzung in eine zur Dialyse hochbefähigte Modification, die Syntonine, oder, wenn das Ferment

¹⁾ Im Handel zu Braunschweig. — Courtier giebt für lufttrockenes Sohlleder 15 bis 17 Proc. an, was natürlich von der Beschaffenheit des Locals für die Lagerung abhängt.

der Verdauung mitwirkt, die Peptone. Die Erwartung, daß die Blutstoffe in diesen Modificationen reichlicher in das Hautgewebe eingehen, als bloßes ungerinnbares Blut, hat sich vollkommen bestätigt.

Bei den Versuchen mit Pepton ist das Blut mit 2 bis 3 Proc. Salzsäure und 1 bis 2 Messerspitzen Pepsin behandelt; ganz in gleicher Weise das Blutserum. Für beide genigte für die eingelegte Blöße vier Tage zur völligen Sättigung. Sie hatte alsdann, auf 100 Gwthle. trockenes Gewebe berechnet, aufgenommen bei der Stärke der Peptonlösung

	von 1 ^o B.	von 2 ^o B.	von 3 ^o B.
aus dem Blut . . .	134	139	141 Gwthle.
„ „ Serum . . .	145	141	145 „

an trockener Substanz. Zwischen beiden, dem Blute und Serum, ist mithin, bis auf den etwas rascheren Gang bei dem letzteren, kein erheblicher Unterschied. — Nach der Fixirung mittelst Einlegen in die Eisengerbsalzlösung, wozu bei der Stärke von 25^o B. zwei Tage ausreichen, hatten die gewaschenen und getrockneten Proben wie oben ein Gewicht von 172 bis 190. — Noch um etwas besser verhält sich das Blut mit einer Spur bloßer Salzsäure versetzt, also im Syntoninzustande. Der Gehalt an Gerbmittel der erhaltenen Leder betrug in sechs Fällen 53 bis 68, im Mittel 58 Proc. Im lohgaren Leder beträgt der zu dem Gewebe hinzukommende Gerbstoff etwa 40 Proc.

3. Mit Urin.

Bei der Mannigfaltigkeit von organischen Stoffen, die wie das Blut mit Ferridsalzen zu Gerbzwecken geeignete Verbindungen eingehen, ließ sich hoffen, einen oder den anderen zu finden, der bei guten Eigenschaften des daraus gewonnenen Productes noch größere Ersparniß und mehr Einfachheit im Verfahren gewähre, als Seife oder Blut. So wendete man sich, im Sinne möglichst niederer Gesehungskosten, auch auf die verschiedenen Abfallstoffe und erkannte im Verfolg dieser Untersuchung als ein sehr beachtenswerthes Material den menschlichen Harn.

Bereitung der Gerblösung aus Harn mit basischem Sulfat.

In der That haben sich obige Voraussetzungen, noch dazu in sehr befriedigender Weise, in der Anwendung des menschlichen Urins erfüllt, dem entschieden der Vorzug vor dem Blute einzuräumen ist. Selbstverständlich des frischen unzersehten Urins, denn gegenüber den Eisenoxydsalzen ist die Abwesenheit des aus der Zersetzung des Hauptbestandtheils hervorgehenden kohlensauren Ammoniaks eine unerläßliche, aber auch leicht zu erfüllende Bedingung, deren Geltung sich über den ganzen Umfang der folgenden Mittheilung erstreckt.

Die Lösung des S. 9 u. ff. beschriebenen Eisensalzes ¹⁾ giebt im frischen Harn einen reichlichen graugelben, rehfarbenen Niederschlag, der sich gut absetzt und

¹⁾ Von hier ab stets dieses von S. 9 zu verstehen.

abfiltriren läßt. Er ist von zartflockiger Beschaffenheit, in Wasser unlöslich, nach dem Waschen und Trocknen geruchlos. Hat man nicht mehr Eisensalz zugefügt, als eben zum Ausfällen des Harns erforderlich, so erscheint das Filtrat sehr hellfarbig, dunkelt aber an der Luft stark zu einer Olivenfarbe. Ist das Eisensalz im Ueberschuß angewendet, so hat das Filtrat schon vor eingetretener Mitwirkung der Luft jene dunkle Olivenfarbe. Beim Fällen des Harns mit zunehmendem Ueberschuß an Eisensalz nimmt der anfangs gebildete Niederschlag mehr und mehr ab und verschwindet zuletzt gänzlich. Der Niederschlag ist mithin im Fällungsmittel und zwar reichlich und bei jeder Temperatur löslich; merkwürdiger Weise in der Wärme wohl schneller, aber nicht so reichlich, als in der Kälte. Eine im Kochen mit dem Harnniederschlag gesättigte Lösung des Eisensalzes nimmt, abfiltrirt und erkalten gelassen, noch mehr von dem Niederschlag auf. Eine in der Kälte gesättigte Lösung gerinnt im Erwärmen noch unterhalb des Siedepunktes; die so gewonnene Lösung klärt sich mit dem Erkalten wieder von selbst, gerinnt beim Kochen abermals u. s. f. Die Lösung des Harnniederschlages in Eisenlösung besitzt eine schöne nußbraune Färbung.

Wie von vornherein zu erwarten, bei der Mannigfaltigkeit der Bestandtheile des Harns, ist der Niederschlag mit Eisenlösung gemischter Natur. Er enthält zunächst den ganzen Eisengehalt der verbrauchten Eisenlösung, denn die nach Ausfällung des Harns bleibende Flüssigkeit enthält nur verschwindende Spuren. In Chlornasserstoff gelöst, reagirt der Niederschlag sowohl auf rothes als auch auf gelbes Blutlaugensalz; wie leicht erklärlich, weil die Eisenlösung immer etwas Drydulsalz enthält, und reines Ferrosulfat den Harn ebenso fällt, wie das Ferridsalz ¹⁾. — Der Harnstoff, der vorwiegende Bestandtheil des Harns, giebt mit der Eisenlösung ganz denselben rehfarbenen Niederschlag, wie der Harn selbst. Dieser und das Eisenphosphat zeigen dieselbe Löslichkeit wie der Niederschlag aus Harn. Das Product der Fällung des Harnstoffes ist sonach der vornehmste Bestandtheil des Niederschlages aus dem Harn mit Eisensalz.

Mit den Eisengerbsalzen hat die Lösung des Niederschlages aus dem Harn die dickflüssige, je nach der Consistenz mehr oder weniger syrupartige Beschaffenheit und die Eigenschaft gemein, nach dem Abdampfen einen amorphen, nicht spröden, durchsichtigen Rückstand zu hinterlassen. Sie fällt ebenso energisch an das Hautgewebe an als jene, auch nicht weniger rasch.

Die Lösung zum Gerben kann, wie aus dem bereits Gesagten hervorgeht, auf zwei Wegen erhalten werden: entweder durch Fällung des Harns und fortgesetzten Zusatz von Eisenlösung, bis der anfangs entstandene Niederschlag sich eben wieder gelöst hat; alsdann fällt aber die Gerbflüssigkeit allzu verdünnt aus; oder durch Eintragen von vorher bereitetem Harnniederschlag in die Eisenlösung bis zur Sättigung in der Kälte, wobei von vornherein Lösungen jeder Concentration können erhalten werden. Die letztere Art ist entschieden vorzuziehen. Sie bietet außerdem den sehr schätzbaren Vortheil, daß man die Lösung durch entsprechenden Nachtrag von frischem Harnniederschlag nach jedesmaligem Gerben stets in Sättigung erhalten kann. In dem Zustande, in welchem er ausgewaschen

¹⁾ Siehe Rohar: Compt. rend. 96, 1705.

und auf dem Filter abgetropft bleibt, löst er sich natürlich am leichtesten, enthält aber 87 bis 89 Proc. Wasser, die in Bezug auf die Concentration der Lösung in Anschlag zu bringen sind.

Für die Herstellung und Behandlung der Lösung des Harnniederschlages in basischem Ferridsulfat sind noch folgende Punkte zu beachten. Concentration des Urins vor der Fällung, bezw. Wiederauflösen des Niederschlages in Ueberschuß von Eisenslösung, wäre an sich zwar zulässig, ist aber überflüssig und um deswillen nicht rathsam, weil der Harn beim Verdampfen sehr aufdunkelt und zuletzt einen flockigen Satz sammt sandig krystallinischen Ausscheidungen fallen läßt, die sich nur unvollkommen im überschüssigen Ferridsulfat wieder auflösen. Ganz und gar zu widerrathen ist die Concentration des Ferridsulfats, nachdem der Harnniederschlag bereits darin gelöst worden, also der Harnniederschlaglösung als solcher: diese Lösung nimmt eine zunehmend dunkle häßliche Farbe an, verliert ihre guten Eigenschaften zusehends und setzt große Mengen von ockerigen Abfällen als Schlamm und Kruste ab. Die Lösungen des Harnniederschlages theilen endlich eine Eigenschaft des bloßen basischen Eisensalzes, die nämlich, bei sehr weitgehender Verdünnung sich unter Abscheidung eines braunen, flockigen Niederschlages (Eisenorydhydrat) zu zersetzen.

Was die Statik der mit Harn und basischem Ferridsalz hergestellten Gerblösung anlangt, so ist zunächst daran zu erinnern, daß der Harn nach Maßgabe des Alters, der Beschäftigung und Ernährung der Personen in Beschaffenheit und Gehalt sehr wechselt, mithin allgemein gültige Werthe nicht erwartet werden können. Immerhin werden die folgenden aus stets klaren Ausscheidungen verschiedener Zeiten und Umstände hervorgegangenen Bestimmungen, vom Durchschnitt nicht zu weit abweichend, einen genügenden Anhalt bieten.

100 cem frischen Harns bedürfen 0,4 bis 0,5 g trockenes, mit Natronsalpeter dargestelltes basisches Ferridsulfat.

Das Gewicht des Niederschlages aus 100 cem Harn, genau ohne Ueberschuß an Eisensalz ausgefällt, betrug als trocken berechnet 0,47 g und sind mithin etwas über 200 Liter Harn nöthig zu 1 kg trockenem Niederschlag.

Zum Wiederauflösen des Niederschlages aus 100 cem Harn (aus vielen wiederholten Darstellungen aufgesammelt) waren erforderlich im Mittel 1,9 g desselben trockenen Eisensalzes.

Um aus dem Harn gleich eine Gerblösung, ohne Ueberschuß nach der einen oder anderen Seite, zu erhalten, sind auf 100 cem Harn demnach 2,5 g jenes Eisensalzes nöthig; sie reichen hin, den sich bildenden Niederschlag eben wieder (in der Kälte) zu lösen.

Das basische Ferridsalz fällt stets nur einen Theil von dem Trockenbestand des Harns, das Filtrat hinterließ 56,3 Proc. Rückstand mit den Resten des Sulfats. Die ausgefällt verbleibende Flüssigkeit dunkelt, wie erwähnt, auffallend schnell an der Luft zu schmutzigem Grünbraun.

Vereitung der Gerblösung mit Eisenchlorid und Urin.

Ebenso wie das basische Sulfat (mit oder ohne Salpeter) geben auch andere Ferridsalze Niederschläge mit dem Harn, so das Eisenchlorid.

Der Niederschlag mit diesem Salze ist von gleicher Beschaffenheit wie der mit basischem Ferridsulfat, in Ansehen, in Farbe, im chemischen Bestand, auch in der Eigenschaft, sich im Ueberschuß des Fällungsmittels zu lösen; quantitativ dagegen, in der Ausbeute, ist das Chlorid dem Sulfat sehr überlegen, wie sich ja nach der Constitution der beiden Salze und dem höheren Eisengehalt des ersteren erwarten ließ. Bei der Anwendung von käuflichem Eisenchlorid ist der Umstand zu beachten, daß dies meist überschüssige freie Salzsäure enthält. Es genügt, diese vorher mit etwas Natriumcarbonat abzustumpfen, doch darf man dabei höchstens bis zu dem Punkte vorgehen, wo die hochgelbe Farbe der Lösung eben beginnt, ins Rothe überzugehen, weil das mit Alkali übersättigte Chlorid mit dem Harnniederschlag sonst, zum Schaden des Productes, zugleich Eisenoxydhydrat fallen läßt.

Bei der Fällung ist es nicht gleichgültig, ob man das Chlorid in den Harn, oder diesen in das Chlorid gießt. Im letzten Falle erhält man doppelt so viel Niederschlag, als im ersten, wie in den folgenden Bestimmungen.

Bei dem Werthe auch dieser Fällung des Harns für Gervzwecke, mit Chlorid, ist die Ausbeute in größerer Zahl der Versuche festgestellt worden:

Zum Ausfällen von 100 ccm Harn verschiedener Ausscheidungen waren erforderlich, auf trockenes Chlorid berechnet, nach einander

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
0,342	0,320	0,339	0,335	0,330	0,291	0,325	0,306 g,

im Mittel also 0,323 g.

Das Gewicht des Niederschlages aus 100 ccm Harn betrug im Durchschnitt 0,828 g und sind mithin 120 Liter Harn erforderlich zu 1 kg Harnniederschlag.

Der Harnniederschlag ist in Eisenchlorid leichter löslich als in basischem Sulfat, denn es waren durchschnittlich zum Wiederauflösen des Niederschlages aus 100 ccm Harn 1,130 g trockenes Chlorid nöthig.

Es verhält sich sonach der Werth beider Salze für die Herstellung von Niederschlag aus dem Harn folgendermaßen:

Man braucht zum Füllen des Harns ein Viertel weniger Chlorid, erhält ein Viertel größere Ausbeute, und braucht um ein Viertel weniger zum Auflösen gleicher Mengen Niederschlag, Zahlen, die sich nahe wie die Eisengehalte beider Salze verhalten.

Das Garmachen mit der Lösung von Harnniederschlag in basischem Sulfat.

Bei der Wahl der Lösungen zum Garmachen der Blöße mit dem Niederschlag aus Harn hat die mit Eisenchlorid schon jetzt die größere Billigkeit für sich ¹⁾, nicht aber eine befriedigende Beschaffenheit des Productes; denn für diese

¹⁾ Wenn auch nicht in gerade durchschlagender Weise beim käuflichen krystallisirten Chlorid; doch möchte es leicht möglich sein, das Chlorid als Nebenproduct, oder als selbst bereitete Lösung ohne Krystallisation ungleich billiger zu erhalten.

giebt die Natur des Lösungsmittels den entscheidenden Ausschlag: während die Gerbung aus Eisenchloridlösung stets zu flacher, bleichiger Beschaffenheit des Productes neigt, gilt das Umgekehrte vom basischen Ferridsalz, welches ansehnliche und aufgegangene Leder liefert.

Als das passende und richtige Verfahren ergibt sich somit von selbst: Herstellung des Harnniederschlages mit Eisenchlorid und Auflösen des Niederschlages und Auswaschen nach seiner Absonderung in der Lösung des basischen Ferridsulfats.

In zweiter Linie maßgebend für die Beschaffenheit des Productes ist die Concentration der gerbenden Lösung und zwar in dem doppelten Sinne: zunächst im Sinne des Verhältnisses des Harnniederschlages zum lösenden Sulfat, dann im Sinne des Wassergehaltes der Lösung, ihrer Verdünnung. Was jenes Verhältniß anbelangt, so kommt dabei in Betracht, daß zweierlei garmachende Substanzen neben einander vorhanden sind, nämlich der gelöste Harnniederschlag und das lösende basische Ferridsulfat selbst. Ist die Lösung mit dem Niederschlage noch nicht gesättigt, ist also Ueberschuß von basischem Sulfat vorhanden, so fällt bei dem Eintragen der Blöße zuerst das Sulfat an, die Garproben kommen braun; beim Eintragen von neuer Blöße allmählig immer heller, dann gelbgrau, rehfarbig. Zu jenem Zeitpunkt ist der Ueberschuß an Sulfat von den auf einander eingetragenen Blößestücken erschöpft, die weitere Gerbung erfolgt nur noch von dem Harnniederschlag oder vielmehr von der Substanz aus, die aus der Auflösung des Harnniederschlages hervorgeht; denn man hat hier nicht mit einer bloßen Lösung, sondern mit einer gegenseitigen Umsetzung zu thun. Mit dem in obiger Weise fortgesetzten Garmachen von auf einander folgenden Blößeproben in derselben Gerblösung kommen diese halbgar und zuletzt ganz spissig, ohne alle Gare. Läßt man Lösung mit überschüssiger Blöße, mehr als sie im Stande ist, gar zu machen, stehen bis zur gänzlichen Erschöpfung, so verändert diese Lösung ihr Ansehen fortwährend. Ihre dunkle, braungelbe Farbe, in der sie schon in Schichten von 1 mm undurchsichtig erscheint, hellt sich beim Stehen mit den Blößen zusehends auf, die Farbe erblaßt mehr und mehr, bis sie nach etwa 2×24 Stunden eine wasserhelle, bis auf einen verschwindenden gelben Stich farblose Flüssigkeit darstellt. Sie enthält alsdann noch etwas organische Substanz, etwas Eisenorydul (wohl Ueberschuß von Eisenvitriol von der Bereitung des basischen Sulfats), keine Phosphorsäure mehr, aber viel Natrium und Schwefelsäure. Eingedampft, bräunt sich dieser Rückstand rasch an der Luft und giebt kaum gefärbte Krystalle (Schwefelsaures Natrium). Wie man sieht, läßt sich die Farbe des Leders mit dem Verhältniß von Harnniederschlag zum Ferridsalz durch eine Reihe von Tönen, aus dem Rothbraunen bis ins Graugelbe, modificiren.

Werden die Blößen aus einer vollkommen mit Harnniederschlag gesättigten Lösung gar gemacht und letztere stets durch Nachtragen von frischem Niederschlag auf der Sättigung erhalten, so erfolgen die Proben fortlaufend von gleicher heller Farbe. Diese als die eigentliche normal zu betrachtende Art des Gerbens mit Urin erfolgt also ausschließlich mit dem Umsetzungsproduct des Harnniederschlages durch das basische Sulfat beim Lösen des ersteren.

Die Concentration im Sinne des Wassergehaltes der gerbenden Lösung betreffend, lehrt die Erfahrung, daß selbst verdünnte Lösungen schließlich von der Blöße gänzlich erschöpft werden; aber auch, daß das Leder dann mager, nicht mit hinreichend fatter Gerbung erfolgt. Für diese unabwiesbare Forderung ist eine bestimmte und zwar ziemlich hohe Concentration unerlässlich, am besten von etwa 20° bis 25° B. Man hat nicht zu fürchten, daß der Narben dabei Schaden leidet (s. S. 2). Zu beachten ist dabei, daß die fertige Lösung des Harnniederschlag's das Eindampfen nicht verträgt ohne Zersetzung und die etwa fehlende Stärke nur durch Eindampfen der Lösung des basischen Sulfats vor dem Eintrag an Harnniederschlag zu ergänzen ist.

Die normale Eisengerblösung, d. i. also die mit Harnniederschlag gesättigte Lösung von basischem Sulfat in Stärke von 20° bis 25° B., gerbt rasch und satt und giebt ein Product von ansprechender Farbe, gutem Griff und Schnitt. Zur vollständigen Gare der eingetragenen Blößen sind nicht mehr als 3×24 Stunden nöthig. Vorausgesetzt, daß die Blößen frei und ohne Falten in der Lösung hängen oder liegen, ist Bewegung, Rühren u. überflüssig, außer beim jedesmaligen Nachtragen von Harnniederschlag zur Erhaltung der Sättigung. Die Anwendung starker gesättigter Lösung schließt natürlich nicht aus, die Gerbung auch mit schwächerer zu beginnen, wenn es aus einem oder dem anderen Grunde erwünscht sein sollte. Solche dünnere Lösungen ergaben sich ohnehin beim Auswaschen der Leder nach der Gare; die gare Haut ist dann durch und durch getränkt mit der starken Lösung und dieser Antheil wird am zweckmäßigsten so zu gute gemacht, daß man die gare Haut vor dem Ausstoßen erst mit schwacher Lösung auswäscht (ausstößt), und diese dann wieder zum Vorgerben ausnutzt.

Das gare Leder, so wie es aus der ursprünglichen oder der zum Auswaschen dienenden schwachen Lösung hervorgeht, ist naß, von heller Chocoladefarbe, im Anföhlen weich und bleibt beim Zusammendrücken in jeder Form stehen, wie Thon. Beim Trocknen zieht es sich stark zusammen und muß daher im halbtrockenen Zustande gereckt werden. Es erscheint alsdann die eigentliche Farbe, jene helle Rehfarbe.

Beim Ausstoßen der überschüssig anhängenden Lösung mit Wasser vor dem Trocknen ist der Umstand zu beachten, daß diese Lösung bei gelegentlich allzu starker Verdünnung Eisenoxydhydrat fallen läßt. Wo das Wasser ruhig auf dem Leder stehen bleibt, setzt sich dieses am Narben fest und giebt häßliche Rostflecke.

Das lufttrocken gewordene Leder ist von vollem Griff, gutem Schnitt und enthält ziemlich ebenso viel hygroskopische Feuchtigkeit — in zwei Versuchen 23,9 und 24,4 Proc. —, wie das lohgare Leder.

Die befriedigenden qualitativen Eigenschaften des mit Harnniederschlag hergestellten Leders sind nur der Spiegel seiner quantitativen Verfassung, in erster Linie von dem Betrag des von dem Hautgewebe bei der Gare aufgenommenen Gerbmittels. Aus den S. 4 angeführten Gründen ist die Feststellung desselben nach der analytischen Methode (Ausziehen mit Säure) für diesen Fall nicht anwendbar, wohl aber die synthetische (Bestimmung des Trockengehaltes der Blöße vor dem Garmachen an einer Gegenprobe) und sind alle im Folgenden angegebenen Werthe auf diesem Wege erhalten. Sie lehrten alsbald den entschei-

den den Einfluß der Concentration kennen. Proben mit „normaler“ Lösung (S. 21, mit Harnniederschlag gesättigter Lösung des basischen Eisensulfats von 20° bis 25° B.) gar gemacht, ergaben (je nach der besseren oder weniger guten Beschaffenheit der Haut, denn auch diese hat wesentlich mitzusprechen) für 100 Gwthle. trockenes Leder

1.	2.	3.	4.	5.	6.
38,7	41,7	35,0	42,1	31,0	34,9 Gwthle.

aufgenommenes Gerbmateriale; das gare, trockene Leder besteht also im Durchschnitt aus 37 Proc. Gerbmateriale mit 63 Proc. Hautgewebe.

Bei Anwendung von schwächerer Lösung fiel die Aufnahme ab bis auf 24 Proc., bei übermäßig starker Lösung (bei einem Versuch mit solcher von 40° B.) bis zu 19 Proc. gerbendem Materiale.

Wie verhalten sich diese Ergebnisse gegen die der Lohgerberei? Für die Beantwortung dieser Frage geben die üblichen Angaben der Praxis zunächst gar keinen Anhaltspunkt. Herkömmlicher Weise pflegt man nämlich die Ausbeute an verkäuflichem Leder nicht auf das Gewicht der trockenen Blöße, auch nicht immer der nassen Blöße, sondern der rohen Haut (samt Haaren und sonstigem Anhängsel) zu beziehen und dieses ohne Berücksichtigung des Wassergehaltes auf beiden Seiten. Es gebietet also diesen Angaben alle Vergleichbarkeit mit wissenschaftlich gewonnenen Daten. Es liegen jedoch bei Gelegenheit eigens angestellte Versuche vor, deren Resultate füglich hier herangezogen werden können:

Ein vorzügliches, mit Eisenlohe gar gemachtes Sohlleder des Handels lieferte in zwei Proben verschiedener Herkunft, in vollkommen trockenem Zustande (durch Erschöpfung mit verdünnter Lösung von Natriumcarbonat):

Hautgewebe . . .	64,17	59,32
Gerbstoff . . .	35,83	40,68
	100,00	100,00 bei 100° getrocknetes Leder.

Ein Versuch in der Eichthal'schen Gerberei zu München mit je zwei Kalbfellen, wobei jedesmal das Gewicht der trocken gemachten und nachher wieder eingeweichten Blöße und das Gewicht des daraus gewonnenen lufttrockenen, ungeschmierten Leders ermittelt wurde, ergab im Leder:

lufttrockene Blöße . . .	51	49
Zunahme an Lohgerbstoff . .	49	51
	100	100 lufttrockenes Leder.

Wie bekannt, enthält das käufliche Leder, insofern es nicht eigentlich ausgewaschen wird, stets erhebliche Beträge von nicht gebundener Lohsubstanz, von mit bloßem Wasser leicht ausziehbaren, lediglich miteingetrockneten Rindenstoffen, von der aufgesaugt gebliebenen Lohbrühe herrührend. Sie betragen nach Kohlmann¹⁾ 10 bis 12 Proc. Mit nur 10 Proc. von obigen Werthen abgezogen, bleiben bei den Eichthal'schen Versuchen 39 und 41 Proc.²⁾, bei den vorher-

¹⁾ Chem. Ztg. XVI. Jahrg., Nr. 2. In den meisten von ihm angegebenen Fällen noch mehr, 16, 17, 20 bis 22 Proc.

²⁾ Die Blößen sowohl wie die daraus gewonnenen Felle sind beide im lufttrockenen Zustande gewogen. Der Gehalt an hygroskopischer Feuchtigkeit ändert also im Resultate nichts.

gehenden 26 bis 31 Proc. eigentlicher Gerbstoff, im Mittel etwas über 34 Proc. Die Aufnahme von Gerbmateriale ist also bei Lohgerbung eher schwächer.

Wie schon der gute Griff und Schnitt zu erkennen giebt, besitzt das fettgare Leder mit Harnniederschlag die für den guten Erfolg beim sogenannten „Schmieren“ (Einlassen mit Fett) verbürgenden Eigenschaften in reichlichem Maße und nimmt die üblichen Schmirmittel, Del, Thran, Talg, Dégras, Gemische von diesen mit Baselin, leicht an. Es saugt z. B. einen drei- bis viermaligen Anstrich von einer Mischung aus Talg und Del rasch ein, erscheint damit äußerlich nicht fettig, giebt an Papier gerieben keine Fettschlecke, saugt auch Wasser noch gut, fast wie vor dem Schmieren, ein. Man kann die Schmiere auf das vorher trocken gemachte Leder auftragen und dann bei 25 oder 30° einziehen lassen; oder wie in der Praxis der Gerber die Schmiere auf das noch nasse Leder aufstreichen und mit dem Trocknen einziehen lassen. Bei Anwendung von Dégras dunkelt das Leder stark in Braun; bei Del, Talg, Baselin bleibt es hell. Folgendes sind die Ergebnisse von verschiedenen Versuchen über die Menge des beim Schmieren aufgenommenen Fettes zc. (bei der starken Schmierung ist so lange Schmirmittel aufgetragen, bis der Narben dunkel geworden, bei der schwachen so viel als zulässig, ohne Dunkelung des Narbens):

	Talg	Del	Dégras			
stark . . .	27,8	21,9	27,1	21,5	21,3	Proc. 1)
			Talg	Dégras	Baselin	
schwach . . .		13,5	12,4	17,7	13,5	Proc.

Das nur lufttrockene Leder giebt mit dem Einsaugen keine hygroskopische Feuchtigkeit im Verhältniß des aufgenommenen Schmirmittels ab.

Wie bereits oben S. 20 angegeben worden, bleibt der Niederschlag aus dem Harn mit Ferridsalzen nach seiner Abscheidung von der verbleibenden Flüssigkeit in Gestalt eines völlig amorphen, überaus zarten, aufs Feinste zerkleinerten, weichen Niederschlages, absolut frei von jeder körnigen Beschaffenheit zurück. Diese Eigenschaft ließ schon im Voraus erwarten, daß er sich zum Gerben nicht bloß in gelöstem Zustande, sondern auch als Schlamm in directer Uebertragung als fester Körper auf das Hautgewebe eigne. Der Erfolg entsprach der Erwartung; der Niederschlag läßt sich in der That zum Garmachen nach Art des Glacéleders ganz wie die sogenannte „Nahrung“ des gewöhnlichen Betriebes verwenden und zwar unter denselben Bedingungen und Handgriffen. So wenig wie die Nahrung für sich ohne das Zwischenmittel des Alauns von dem Hautgewebe aufgenommen wird, ebenso wenig ist dies bei dem Harnniederschlag der Fall; er wird nicht von dem Hautgewebe als solchem, sondern nur von dem vorgegebenen Hautgewebe angenommen, sei es, daß diese vorausgeht, durch Eintauchen in die Lösung von Harnniederschlag, sei es, daß das vorgerbende Mittel (in der Praxis der Alaun) gleich der Nahrung zugemischt wird. Bei Erfüllung dieser Forderung

1) Des bei 100° getrockneten Leders.

wird der Schlamm ungemein rasch, nach viertelstündigem Kneten aufgenommen. Alles erfolgt so übereinstimmend mit dem Vorgang in der Praxis, daß ein Arbeiter in Glacéleder mit dem neuen Mittel nur in gewohnter Behandlung fortzufahren brauchte.

Eine wesentliche Eigenschaft des Glacéleders ist der „Zug“, d. h. hohe Geschmeidigkeit ohne Elasticität; die Eigenschaft, jeder Dehnung nachzugeben, ohne mit dem Nachlassen der Dehnung wie Kautschuk wieder zurückzuschnellen. Sie ist es, die den Handschuh befähigt, sich nach der Hand zu modelliren. Wie in der laufenden Praxis, so ist sie auch bei dem Leder mit Urin durch folgende Zusätze bestimmt. Zunächst das Fett, in der laufenden Praxis das im Eigelb enthaltene Eieröl. Jedes andere Del hat die gleiche Wirkung, sofern es nur dem Hautgewebe als Emulsion dargeboten wird, denn bei der Unlöslichkeit der Fette in wässerigen Flüssigkeiten sind sie nur in dieser Form mit der Nahrung mischbar. Der Praktiker ist an das Eieröl gebunden, weil ihm die Natur in diesem eine fertige Emulsion liefert, deren Herstellung ihm nicht geläufig. Der Forderung des Zusatzes von Del kommt nun die Natur des Harnniederschlags in erwünschtester Weise entgegen: als konsistenter Schlamm emulgirt er sich mit dem Del aufs Leichteste und zwar ohne jedes Zwischenmittel beim bloßen Zusammenrühren in wenigen Augenblicken. Der Zusatz von Del zur gerbenden Mischung genügt jedoch noch nicht zur Hervorbringung des Zugs; so lange das Leder feucht ist, zeigt es ihn zwar im höchsten Maße, aber im Trocknen, namentlich im letzten Stadium, geht er zusehends zum großen Theil wieder verloren. Es gehört dazu noch die Mitwirkung eines zweiten Stoffes, nämlich des Kochsalzes, wie er in der Handschuhgerberei bisher jederzeit üblich. Der Verlust an Zug beim Trocknen beruht nämlich darauf, daß das aufgenommene gerbende Material, hier der Urinniederschlag, wenn er zu einem gewissen Punkte Wasser verloren hat, anfängt, zu viel zusammenzukleben und so dem Hautgewebe die Verschieblichkeit der Faser benimmt. Die mit Salzwasser befeuchtete, mit dem gerbenden Mittel überzogene Faser hat diese Eigenschaft zu kleben nicht mehr, daher die Erhaltung des Zugs beim Trocknen nach Zusatz von Salz. Der Harnniederschlag ist in Salzwasser kaum löslich; er fällt aus seiner Lösung im basischen Ferridsalz zum großen Theil durch Salzzusatz heraus. Man hat die Wirkung des Salzes bisher nur als die einer osmotisch sehr wirksamen, den Austausch der Flüssigkeit innerhalb und außerhalb des Hautgewebes fördernde definiert¹⁾, mit Recht, aber die eben erwähnte Rolle ist doch die wesentliche. — Als besonders nachtheilig für den Zug ist noch zu erwähnen ein Rückstand von Eisenchlorid in dem Harnniederschlag, wie er leicht bei mangelhaftem Auswaschen darin verbleibt.

Das Verfahren beim Gerben ergibt sich nach diesen Voraussetzungen wie folgt: Zu dem ausgewaschenen Schlamm (S. 21 unten) fügt man so viel Kochsalzlösung, daß ein Schlamm von starker Rahmconsistenz entsteht, nachdem man vorher das Del so lange unter stetem Zutropfen eingerührt hat, als dieses noch aufgenommen wird und verschwindet. In der Mischung knetet man dann die vorgegebte Blöße. Statt dessen kann man auch nach dem Zusatz des Deles zu

¹⁾ Dingl. polyt. Journ. 181, 313; 205, 263 und 358.

dem Urinniederschlag die theilweise Lösung mit Eisensalz vornehmen und dann die Blöße auskneten. Ist die Blöße bis zur Sättigung geknetet, so legt man sie, den Narben nach innen, zusammen, läßt sie trocknen, dann zwischen feuchten Tüchern oder Sägespänen anziehen und schreitet endlich zum Stollen; alles ganz wie in der Werkstatt herkömmlich.

Der Narben der gestollten Leder ist von milchweiß durch gelb bis gelbbraun, je nachdem man schwächere oder stärkere Lösung des Harnniederschlages zugesetzt, bezw. damit vorgegerbt hat; der Zug und Glanz des Narbens wie bei Glacégerberei.

Irgend welche besondere Schwierigkeiten sind nicht vorhanden.

Die Farbe dieser Leder rührt nicht von dem Harnniederschlag, sondern von der ihnen zugesetzten Eisenlösung her. Wie zu erwarten war, erhält man ein ins Graugelbe ziehendes weißes Glacéleder, wenn man jene Eisenlösung in der Vermischung durch Alaunlösung ersetzt. Ebenso läßt sich das Eisensalz durch basisches Mangansulfat ersetzen. In diesem Falle erhält das Leder einen schönen, elegant aussehenden Ton von gebrochenem Violett.

Bei den obigen Verfahren sind sonach die Farben milchweiß, hellgelb, dunkelgelb, braungelb, sowie die Mischöne derselben schon im bloßen Garmachen, also ohne besonderen Färbeproceß, zu erhalten. Selbstverständlich sind sie durchaus echt, erscheinen aber nicht bloß auf dem Narben, sondern auch auf der Fleischseite. Als eigentlicher Nachtheil ist dies nicht zu bezeichnen, denn ein Abfärben auf die feuchte Hand (wie z. B. bei schwarzem Glacéleder) findet nicht statt und werden sich die Abnehmer an diesen Umstand bald gewöhnen.

Neben den farbigen Ledern mittelst Niederschlag des Harns durch Ferridsalze lassen sich auch Leder von tadelloser vollkommener Weiße erhalten und zwar auf Grund des Verhaltens des Harns zur Thonerde.

Löst man im Harn Alaun auf, so erhält man auf Zusatz von Ammoniak oder Soda einen reichlichen Niederschlag, der jedoch keine bloße Thonerde ist, wie schon einigermaßen aus seinem Volum erkenntlich und durch sein Gewicht bewiesen wird. Er wiegt über das Doppelte des Thonerdegehaltes im Alaun. Dieser Niederschlag ist leicht filtrirbar, völlig ausgewaschen, farblos, in Wasser unlöslich und von einer speckig gallertartigen Beschaffenheit, wie Kieseldegallerte; so enthält er 93 bis 95 Proc. Trockensubstanz und bildet nach dem Trocknen eine sehr leicht zerreibliche, erdige Substanz, stark kohlend in der Flamme des Bunsenbrenners, ohne wie der entsprechende Niederschlag mit Eisenchlorid zu schmelzen. — Als Gallerte wird er reichlich und rasch durch Kneten mit in Alaun vorgegebter Blöße aufgenommen. Der Niederschlag scheint im Wesentlichen eine Verbindung von Thonerde mit Harnstoff zu sein. Mit zunehmenden Mengen von Alaun nimmt der Niederschlag an Gewicht zu, aber das Verhältniß der Thonerde (aus dem Alaun berechnet) zu den damit verbundenen organischen Substanzen bleibt sich dabei annähernd gleich, wie aus nachstehenden Ergebnissen ersichtlich; es betrug der auf je 100 cem Urin genommene

	1.	2.	3.
Alaun (Kali-)	2,20	13,60	21,35 g
die aus dem Alaunzusatz berechnete Thonerde (in Procenten des Niederschlages) . . .	48,00	47,08	46,86 Proc.

bei 26 g Mann aber schon 52,47 Proc. und so weiter (eine Verbindung von gleichen Atomen Thonerde und Harnstoff müßte enthalten 46,19 Proc. Thonerde). So lange man also nicht über einen gewissen, bei 21-bis 22 g auf 100 cem Urin liegenden Zusatz von Mann hinausgeht, ist der Niederschlag von demselben Bestand; obige Versuche entsprechen in der That auf 1 Mt. Thonerde nach einander 0,964, 0,973, 1,075 Mt. Harnstoff. Bei einem Mannzusatz im richtigsten Verhältniß wie oben bei 3. liefert ein Liter 12,3 g, ein Hectoliter nahe $1\frac{1}{4}$ kg trockenen Niederschlag ohne Ueberschuß von Thonerde.

Wie bei dem Urinniederschlag mit Ferridsulfat oder Eisenchlorid, so ist auch bei Niederschlag mit Thonerde die gerbende Mischung herzustellen durch Emulgiren des Oeles in demselben und Hinzufügen von Salzwasser, wie S. 27 angegeben.

Was bis dahin vom Leder zu Glacéhandschuhen gesagt ist, gilt in ganz gleicher Weise für sogenannte Kalblidd, wie diese beiden Lederarten ja auch in der bestehenden Praxis aus gleicher Behandlung hervorgehen.

Die Herstellung der Nahrung für Kalblidd bleibt — bis auf den etwa auf die Hälfte zu vermindernenden Delzusatz — ganz die gleiche, ebenso die Operation des Trocknens, des Stollens und des sogenannten Dollirens.

Eine wichtige Forderung an beide Arten Leder besteht darin, daß sie sich, ohne durchzuschlagen, auf dem Narben färben, namentlich schwarz färben lassen. Auch diesem Anspruch fügen sich die Leder aus Urinniederschlag aufs Beste.

Kosten des Garmachens mit Lösung des Harnniederschlages.

Der wirthschaftliche Werth eines neuen Verfahrens, so lange dies wie das vorliegende mit dem Niederschlage aus dem Urin nur erst wissenschaftlich bearbeitet ist, läßt sich nur nach eingehenden Versuchen im großen Maßstabe mit ganzen Häuten, sei es in Versuchstationen oder in der Werkstatt des Gerbers, beurtheilen. Bei der Ausführung im Großen ergeben sich sowohl Schwierigkeiten als Vortheile, ergeben sich zahlreiche, die Rentabilität bestimmende Momente, die sich niemals voraussehen lassen. Ein Vergleich des neuen Verfahrens mit den üblichen, seit einer langen Reihe von Jahren betriebsmäßig ausgeübten — hier der Lohgerberei als der zunächst in Betracht kommenden — vom ökonomischen Gesichtspunkte aus, ist daher zur Zeit nicht thunlich. Damit ist jedoch der Vergleich für eines der in Frage kommenden Momente, eines im Voraus maßgebenden und entscheidenden, nicht ausgeschlossen, nämlich der Vergleich der Kosten des Gerbmittels auf beiden Seiten: des Harnniederschlages und des Gerbstoffes der Lohrinden. Ein näheres Eingehen auf diese Frage ist um so mehr am Platze, als aus ihr ja die nächsten Beweggründe zu einer weiteren Bearbeitung des Verfahrens zu entnehmen sein werden.

Der Gehalt an Gerbmittel hat sich (S. 26) bei einigen Lohgaren Ledern etwas niederer gestellt, als bei denen mit Harnniederschlag, bei anderen ebenso hoch. Sieht man von den nicht sehr erheblichen Unterschieden ab und setzt einen mittleren Gehalt von 37 Proc. Gerbmittel im trockenen Leder für beide als Ausgangspunkt des Vergleiches, so ergiebt sich Folgendes für die Gesehungskosten des Gerbmittels, also 370 g in 1 kg trockenem Leder:

1. Der Urin mit dem basischen Sulfat gefällt. Zu 0,47 Harnniederschlag sind erforderlich 0,5 basisches Sulfat (S. 21); zu 370 g Niederschlag mithin $393,6 \text{ g} = 7,58 \text{ Pfg.}^1)$ davon.

2. Der Urin mit Eisenchlorid gefällt. Zu 0,828 Harnniederschlag sind 0,323 trockenes Eisenchlorid erforderlich, mithin zu 370 g Niederschlag 144,3 g Chlorid $= 7,21 \text{ Pfg.}^2)$.

In beiden Fällen (1. und 2.) ist der Urin, weil ohne Ankaufspreis, außer Anschlag gelassen.

Was den Betrag des Gerbstoffes in der Lohe anlangt, so gehen die Preise der Rinde nach Vertikalitäten, nach Jahrgängen, nach dem sie junge oder alte ist, ob sie einheimisch oder aus der Fremde eingeführt ist, sehr aus einander; noch mehr die Angaben über den Gehalt an dem für den Gerber nutzbaren Bestand. Sein Geldwerth kann auf 40 Pfg. herabgehen und bis nahe eine Mark (bis 97 Pfg.) steigen, und spielt um das Mittel von 65 Pfg.³⁾

Die Gestehungskosten des Betrages an Gerbmittel, welchen die Blöße aufnehmen muß, um gares Leder zu bilden, 37 Proc. des letzteren im Durchschnitt, stellt sich also für 1 kg Leder bei Gerbung mit Harnniederschlag auf 7,5 Pfg., bei Gerbung mit Eisenlohe auf $\frac{370}{100} 65 = 24 \text{ Pfg.}$ in runden Zahlen, und zwar nach dem reinen Werthe an Material, ausschließlich der Ausgaben für Arbeit.

1) Nach den Preislisten der Droguisten gelten 100 kg:

krySTALLisirter Eisenvitriol	Chilislalpeter	Schwefelsäure
7,20 Mk.	30,00 Mk.	10,50 Mk.;

danach berechnet sich die Vorschrift S. 10 zu dem basischen Sulfat wie folgt:

75 kg Eisenvitriol . . .	540,00 Pfg.	} Daraus erfolgen 56,25 kg trockenes, basisches Sulfat und stellt sich 1 kg auf $\frac{1087,87}{26,25} = 19,3 \text{ Pfg.}$
15,2 „ Chilislalpeter . . .	456,00 „	
8,75 „ Schwefelsäure . . .	91,87 „	
	1087,87 Pfg.	

2) 100 kg krySTALLisirtes Eisenchlorid gelten bei den Droguisten 60 bis 65 Mk., in Lösung zu 40° B. = 50 Mk.

3) Aus den Versteigerungen im Lohheftenbetrieb, aus Handelsberichten und ähnlichen Quellen werden folgende Preisangaben für Eisenlohe entnommen (für 1 Ctr. = 50 kg):

Einheimische Spiegelrinde	Ungarische Spiegelrinde	Alte Rinde (rothe)
7 Mk.	4 bis 6½ Mk.	4 Mk.

Der nutzbare Bestand wird für Spiegelrinde von 16 bis 20 Proc., für alte Rinde von 8,3 bis 12 Mk. angegeben. Combinirt man die Rindenpreise mit den Procentjägen für den Gehalt nach Möglichkeit, so ergeben sich folgende Werthe für je 1 kg nutzbares Material der Eisenlohe:

Einheimische Spiegelrinde		Ungarische Spiegelrinde		Alte Rinde	
87,5 Pfg.	70 Pfg.	50 bis 81 Pfg.	40 bis 65 Pfg.	97 Pfg.	67 Pfg.
zu 16 Proc.	zu 20 Proc.	zu 16 Proc.	zu 20 Proc.	zu 8,3 Proc.	zu 12 Proc.
nutzbarer Bestand.					

Im Mittel aller zehn Fälle 64,7 Pfg. für 1 kg nutzbaren Gehalt der Rinde.

Diese besteht in der Lohgerberei aus dem Zerkleinern und Mahlen der Lohe, bei der Uringerberei aus der Präparation des basischen Eisensalzes (ein bloßes Kochen mit Dampf), sowie Auflösen des Niederschlages; die daraus fließenden Kosten dürften sich wohl auf beiden Seiten ziemlich die Wage halten. Anders dagegen bei den folgenden hier in Betracht kommenden Factoren und zwar:

1. Die obiger Rechnung zu Grunde gelegten Preise. Bei der Lohgerberei sind diese die wahren, bei dem Betriebe im Großen geltenden; bei dem Verfahren mit Harn und basischem Ferridsulfat bezw. Eisenchlorid die Preise der bei den Versuchen benutzten Materialien nach den Droguistenlisten, Preise, die sich bei der Beschaffung im Großen nothwendig viel billiger stellen werden.

2. Der Zeitaufwand zum Garmachen, bei dem neuen Verfahren nur einige Tage, sagen wir eine Woche, in der Lohgerberei 14 Tage (Kalfelle) bis mehrere Monate (schwere Häute), selbst bis ein Jahr und darüber.

3. Der Umfang der Geräthe wird bei dem neuen Verfahren im Verhältniß der bedeutenden Zeiterparniß kleiner, so daß z. B. ein Lohgerber, der 80 Versetzgruben betreibt, bei jenem Verfahren ebenso viel produciren würde mit 7 Gruben bezw. Gefäßen für Gerblösung.

4. Die Handarbeit beim Garmachen. Bei dem neuen Verfahren ein einmaliges Einhängen der Blöße, statt dem wiederholten Umschlagen bei den Versetzgruben und dem Treiben mit Haspeln bei Anwendung von Lohauszügen.

5. Die Vorthelle bei Beschaffung des Materials. Bei dem neuen Verfahren ist dies unerschöpflich, jederzeit und überall zu haben, enthebt des Haltens von großen Vorräthen auf Dauer, sowie der Verluste durch unzureichende Haltbarkeit. Das Gegentheil bei Lohgerberei.

S c h l u ß.

Das bis jetzt nur im kleinsten Maßstabe wissenschaftlicher Versuche ermittelte Verhalten der mit dem Harnniederschlag gegerbten Haut, ist im Ganzen so günstig, daß Versuche im großen Maßstabe durchaus wünschenswerth erscheinen. Sie dürften zweckmäßig kaum anders als von einem Vertreter der Wissenschaft und einem solchen der Praxis in Gemeinschaft durchzuführen sein. Dabei Augenmerk hauptsächlich auf folgende Fragen zu richten:

1. Ob das Verfahren im Großen ein Product liefert von praktischem Werthe.
2. Ob und welche Vortheile damit verbunden sind.
3. Wie sich das Product bei den in der Gerberei erforderlichen Nebenarbeiten (Crispeln, Falzen, Schlichten etc.) verhält.
4. Ermittlung, ob das Leder eventuell nach seiner Beschaffenheit und Natur sich vorzugsweise zu dem einen oder dem anderen Zweige der Anwendung geeignet zeigt.
5. Die Gerbmethode zunächst für diesen am besten geeigneten Zweig zu einem durchführbaren praktischen Verfahren auszubilden und
6. mit der Ausnutzung dieses Zweiges und Verfahrens die Erfahrungen für die weitere Ausdehnung auf andere Zweige der Gerberei zu sammeln.

Auch noch aus einem anderen nicht weniger ins Gewicht fallenden Gesichtspunkte wären Versuche der Art von Bedeutung, nämlich aus dem hygienischen. Die Verwerthung eines zur Zeit Kosten und Unbequemlichkeiten verursachenden Abfallstoffs, wie des Urins, zu einem nutzbaren Product eröffnet der Gesundheitspolizei eine gewiß annehmbare Einnahmequelle, zu deren Verwirklichung das S. 19 ff. dargelegte Verhalten des Urins zu den Ferridsalzen die bequemste Handhabung bietet. Zu dem Ende würde es genügen, den Harn in öffentlichen Bedürfnisanstalten in transportablen Sammelgefäßen aufzufangen, die vor dem jedesmaligen Aufstellen mit einem nach dem Rauminhalte berechneten Quantum Lösung des Ferridsalzes zu beschicken wären. Damit wäre einerseits der vornehmsten Bedingung Genüge geleistet, daß der Harn nur frisch und unzersezt zur Fällung kommt; andererseits die bisher trotz der Wasserspülung nur unvollständig beseitigte Verunreinigung der Aborte mit faulem Harn ganz vermieden, oder doch auf ein

Minimum beschränkt. Die gefüllten Sammelgefäße wären dann regelmäßig gegen frische zu vertauschen, abzuführen und nach einer Centralstelle zur weiteren Verarbeitung des Präcipitats zu schaffen. Die Verarbeitung bestände dann in der Abscheidung des gewonnenen Harnniederschlages und Auswaschen desselben, um ihn, je nach den örtlichen Verhältnissen, entweder gleich zur Lederfabrikation zu verwenden, oder für auswärtige Gerbereien in eine versendbare Form zu bringen, sei es völlig getrocknet, sei es in Gestalt einer feuchten Masse wie Thonballen, oder endlich als gesättigte Auflösung in basischem Ferridsulfat. Die beiden letzten Formen wären für die Gerbereien vorzuziehen.





KODAK GRAY SCALE



black

3-color

white

cyan

violet

magenta

primary red

yellow

green



KODAK COLOR CONTROL PATCHES



These colors have been selected as representative of those inks commonly used in photomechanical reproduction.